Journal für praktische Chemie

N. F. Band 147, Heft 10—12 11. Januar 1937

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über tertiäre Oxoniumsalze, I

Von **Hans Meerwein, Gerhard Hinz, Paul Hofmann, Erwin Kroning**[1]) und **Emanuel Pfeil**

(Eingegangen am 13. Oktober 1936)

Die Darstellung wahrer tertiärer Oxoniumsalze der allgemeinen Formel $[(C_nH_{2n-1})_3O]X$, die den tertiären Sulfoniumsalzen und quartären Ammoniumsalzen entsprechen, ist seit der Aufstellung der Oxoniumtheorie durch Collie und Tickle[2]) und A. v. Baeyer[3]) immer wieder versucht worden, weil man mit Recht in ihrer Auffindung den endgültigen Beweis für die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen erblickte. Jedoch sind alle Bemühungen, Halogenalkyle oder die Ester anderer Säuren, z. B. die Dialkylsulfate, an Äther zu addieren, entweder, wie bei den einfachen aliphatischen Äthern überhaupt erfolglos gewesen, oder sie führten, wie bei den Pyronen, nicht zu wahren Trialkyloxoniumsalzen[4]). Es schien daher, daß die Trialkyl-oxoniumsalze unter normalen Bedingungen überhaupt nicht existenzfähig seien[5]). Bei Gelegenheit anderer Versuche sind wir nun auf eine ziemlich verwickelte und in ihrem Mechanismus noch nicht völlig aufgeklärte Reaktion gestoßen, bei der die seit langem gesuchten Trialkyloxoniumsalze, $[R_3O]X$, in vorzüglicher Ausbeute entstehen. Nachdem wir einmal die Eigenschaften dieser Salze kennen gelernt hatten,

[1]) Diss. Marburg 1936.

[2]) Journ. chem. Soc., London **75**, 710 (1899).

[3]) Ber. **34**, 2679 (1901).

[4]) Baeyer, Ber. **43**, 2337 (1910).

[5]) Baeyer u. Villiger, Ber. **34**, 2681 (1901); **35**, 1201 (1902); Decker u. Fellenberg, Ann. Chem. **364**, 3 (1908); Hantzsch, Ber. **52**, 1542 (1919).

ist es uns dann gelungen, eine einfache und durchsichtige Darstellungsmethode dieser in verschiedener Hinsicht interessanten Klasse von Verbindungen aufzufinden.

Die Reaktion, die zur Entdeckung der Trialkyl-oxoniumsalze geführt hat, besteht in der Einwirkung der Borfluoridverbindungen der Äther auf Äthylenoxyde, insbesondere auf Epichlorhydrin.

Durch Untersuchungen von H. Meerwein und W. Pannwitz[1]) ist gezeigt worden, daß die Borfluoridverbindungen der Alkohole von der Formel $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!O\ldots BF_3$ den Charakter starker Säuren besitzen. Da man die Äther als Anhydride der Alkohole auffassen kann, war zu erwarten, daß die Borfluoridverbindungen der Äther $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!O\ldots BF_3$ den Charakter und die Reaktionsfähigkeit von Säureanhydriden besitzen würden. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Einwirkung von Borfluorid-ätheraten auf Äthylenoxyde untersucht, die sich bekanntlich sehr leicht mit Säureanhydriden zu den Diacylaten der entsprechenden Glykole vereinigen.

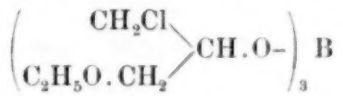
Läßt man Epichlorhydrin zu einer ätherischen Lösung von Borfluorid-diäthylätherat, $(C_2H_5)_2O\ldots BF_3$, hinzutropfen, so findet eine von starker Wärmeentwicklung begleitete Reaktion statt. Gleichzeitig scheidet sich eine halbfeste Masse ab, die nach einiger Zeit in eine krystalline, farblose Verbindung übergeht. Zersetzt man das Reaktionsgemisch, ohne die Krystalle abzutrennen, mit Wasser oder Sodalösung, so erhält man nicht den nach der Gleichung

$$\begin{matrix}CH_2Cl.CH\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{BF_3} \begin{matrix}CH_2Cl.CH.OC_2H_5\\|\\CH_2.OC_2H_5\end{matrix}$$

erwarteten γ-Chlorpropylenglykol-**di**-äthyläther, sondern in einer Ausbeute von 72% den **Mono**-äthyläther des γ-Chlorpropylenglykols von der Formel $CH_2Cl.CHOH.CH_2OC_2H_5$ neben reichlichen Mengen Äthylalkohol. Der so erhaltene γ-Chlorpropylenglykol-mono-äthyläther erwies sich als identisch mit dem Anlagerungsprodukt von Alkohol an Epichlorhydrin.

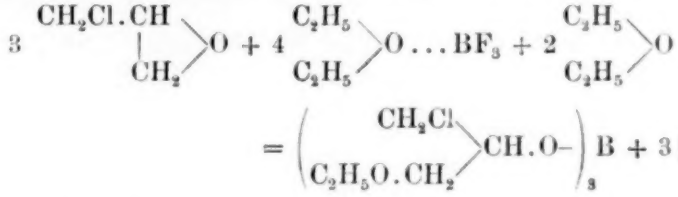
[1]) Dies. Journ. (2) **141**, 123 (1934).

Einen Einblick in den Verlauf dieser überraschenden Reaktion, in der die große Reaktionsfähigkeit der Ätherkomplexverbindungen zum Ausdruck kommt, gewinnt man, wenn man die ätherische Lösung und die abgeschiedenen Krystalle für sich getrennt untersucht. Die ätherische Lösung enthält als Hauptprodukt den neutralen Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers von der Formel



neben geringen Mengen (etwa 10%) der Borfluoridverbindung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers. Die krystalline, farblose Verbindung erwies sich durch die Analyse und ihre Reaktionen als das Triäthyloxonium-borfluorid von der Formel $[(C_2H_5)_3O]BF_4$.

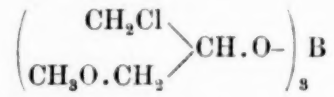
Die Umsetzung von Borfluoridätherat mit Epichlorhydrin in Gegenwart von überschüssigem Äther kann danach durch folgende summarische Gleichung wiedergegeben werden:



Die Ausbeute an dem Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers beträgt bei Zugrundelegung jener Gleichung 74%, diejenige an Triäthyl-oxoniumborfluorid etwa 90%. Die geringen Mengen der Borfluoridverbindung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers, die, wie schon erwähnt, als Nebenprodukt erhalten werden, sind wahrscheinlich auf das Eindringen geringer Wassermengen zurückzuführen, die sich bei dem Arbeiten mit den außerordentlich feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen nicht ganz vermeiden lassen.

Ganz analog wie mit der Borfluoridverbindung des Diäthyläthers reagiert das Epichlorhydrin auch mit der Borfluoridverbindung des Dimethyläthers. Selbst bei −35° erfolgt die Reaktion zwischen diesen beiden Substanzen in einer Lösung von überschüssigem Dimethyläther außerordentlich rasch. Es wurden die entsprechenden Reaktionsprodukte,

nämlich der Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykol-monomethyläthers



und das Trimethyloxoniumborfluorid $[(CH_3)_3O]BF_4$ neben geringen Mengen der Borfluoridverbindung des γ-Chlorpropylenglykol-monomethyläthers erhalten. Die Ausbeuten sind die gleichen, wie bei der Verwendung der Borfluoridverbindung des Diäthyläthers.

Auch andere Metall- und Nichtmetall-haloide wie das Antimonpentachlorid- und Zinntetrachlorid-ätherat reagieren ebenso wie die Borfluoridätherate mit Epichlorhydrin unter Bildung mehr oder weniger beständiger tertiärer Oxoniumsalze. Wir sind damit beschäftigt, diese Umsetzungen einer näheren Untersuchung zu unterziehen und möchten daher die Erörterung über den offenbar ziemlich komplizierten Mechanismus dieser Reaktionen bis zur Beibringung von weiterem experimentellem Material zurückstellen und uns in der vorliegenden Abhandlung auf eine Beschreibung der interessantesten Einwirkungsprodukte der Borfluoridätherate auf Epichlorhydrin, der tertiären Oxoniumsalze: Trimethyl- und Triäthyloxonium-borfluorid beschränken.

Die Verbindungen besitzen einen ausgesprochen salzartigen Charakter, was im Hinblick auf die Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte der aliphatischen Äther, die flüssig sind und einen auffallend niedrigen Siedepunkt besitzen — das Chlorhydrat des Dimethyläthers $(CH_3)_2O.HCl$ siedet bei -2^0 — besonders hervorzuheben ist[1]). In bezug auf ihre Löslichkeit entsprechen die tertiären Oxoniumsalze weitgehend den quartären Ammoniumsalzen[2]). Ebenso wie bei diesen ist das Triäthyl-oxoniumborfluorid viel leichter löslich als das Trimethyl-oxoniumborfluorid. Als geeignete Lösungsmittel erwiesen sich Nitrobenzol, Nitromethan, flüssiges Schwefeldioxyd, Methylenchlorid und Aceton.

---

[1]) Es erscheint danach zweifelhaft, ob man berechtigt ist, diese Hydrohaloide der Äther als echte Oxoniumsalze zu formulieren und ob man sie nicht richtiger als einfache Molekular-additionsprodukte der Formel $R_2O.HHlg$ aufzufassen hat; vgl. Hantzsch, Ber. **52**, 1542 (1919).

[2]) K. A. Hofmann, Höbold u. Quas, Ann. Chem. **386**, 304 (1912).

In allen übrigen indifferenten organischen Lösungsmitteln sind die Oxoniumsalze schwer bis unlöslich. Die Trialkyloxoniumsalze bilden bei langsamer Krystallisation farblose, farnkrautartig verzweigte, dem Chlorammonium ähnliche Krystalle. Ihre Beständigkeit hängt sehr wesentlich von ihrer Reinheit ab. Ganz reine Präparate, wie sie namentlich nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren erhalten werden, sind bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit anscheinend ziemlich lange haltbar, während unreine Präparate rasch unter Braunfärbung und unter Abgabe von Flußsäure zerfließen.

Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt das Trimethyl-oxoniumborfluorid bei 124,5°, das Triäthyl-oxoniumborfluorid bei 92°. Die Höhe des Schmelzpunktes hängt sehr von der Reinheit der Präparate ab. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß sich die Schmelzpunkte bei weiterer gründlicher Untersuchung der Oxoniumsalze noch erhöhen werden. In beiden Fällen tritt beim Schmelzpunkt unter Dunkelfärbung Gasentwicklung ein. Zur Feststellung der hierbei auftretenden Zersetzungsprodukte wurde eine größere Menge des Triäthyl-oxoniumborfluorids der trockenen Destillation unterworfen. Die Zersetzung erfolgt recht glatt, ohne nennenswerte Verharzung oder Verkohlung. Als Spaltungsprodukte wurden Borfluoridätherat und Fluoräthyl in einer Ausbeute von 92 bzw. 67% erhalten. Gasförmige Produkte entstanden nur in geringer Menge; das erhaltene Gas entfärbt Bromwasser, so daß das Auftreten von kleinen Mengen Äthylen wahrscheinlich ist. Die Spaltung des Triäthyl-oxoniumborfluorids erfolgt also ganz vorwiegend nach der Gleichung:

$$[(C_2H_5)_3O]BF_4 = (C_2H_5)_2O,BF_3 + C_2H_5F.$$

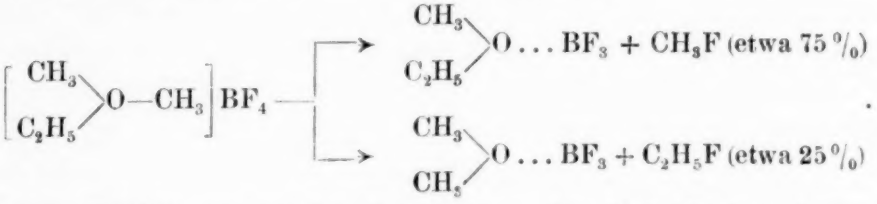
Diese Spaltung ist umkehrbar. Borfluoridätherat und Fluoräthyl vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch verhältnismäßig langsam, zum Triäthyl-oxoniumborfluorid. Am schönsten läßt sich diese einfache Synthese eines tertiären Oxoniumsalzes zeigen, wenn man die Kondensation von Borfluoridätherat und Fluoräthyl in Gegenwart von Äther, in dem das Oxoniumsalz schwer löslich ist, vornimmt. Aus einer Mischung von 1 Mol. Borfluoridätherat, 1 Mol. Fluoräthyl und 2 Mol. Äther, die im zugeschmolzenen Rohr bei

Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, begann nach ungefähr 3—4 Wochen die Abscheidung des Triäthyl-oxoniumborfluorids in schönen farnkrautartig verzweigten Krystallen, deren Menge sich bei längerem Stehen immer weiter vermehrte.

Erheblich rascher addiert sich das Äthylfluorid an die Borfluoridverbindung des Dimethyläthers unter Bildung des Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorids

$$(CH_3)_2O, BF_3 + C_2H_5F = [(CH_3)_2(C_2H_5)O]BF_4 .$$

In diesem Falle beginnt die Krystallisation schon nach 1—2 Tagen und schon nach kurzer Zeit ist fast der ganze Rohrinhalt zu prächtigen Krystallen des Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorids erstarrt. Dieses Salz gleicht in seinen Eigenschaften den oben beschriebenen Oxoniumsalzen. Beim Erhitzen (Schmp. 120—121°) zerfällt es nach beiden möglichen Richtungen, wobei der Zerfall in Methylfluorid und die Borfluoridverbindung des Methyläthyl-äthers bei weitem überwiegt



Dieser Zerfall entspricht demjenigen der Haloidsalze der gemischten quartären Ammoniumverbindungen, die eine Methylgruppe enthalten. Auch in diesem Falle wird, wenigstens zur Hauptsache, die Methylgruppe als Halogenid abgespalten [1].

Damit ist eine einfache Darstellungsmethode der tertiären Oxoniumsalze gegeben, und es ist anzunehmen, daß sich noch weitere Oxoniumsalze durch Addition von Halogenalkylen an Metall- und Nichtmetallhaloid-ätherate gewinnen lassen werden [2]. So haben wir bereits festgestellt, daß sich Chlormethyl mit der Bortrichloridverbindung des Dimethyläthers zum Trimethyl-oxoniumborchlorid $[(CH_3)_3O]BCl_4$ vereinigt. Jedoch erfolgt

[1] W. Lossen, Ann. Chem. **181**, 377 (1876); Collie u. Schryer, Journ. chem. Soc., London **57**, 767 (1890).

[2] Wir beabsichtigen dieses Verfahren auch auf die Anlagerung von Halogenalkylen an andere Sauerstoffverbindungen sowie an solche Stickstoffverbindungen auszudehnen, die, wie die Di- und Tri-arylamine, die Nitrile u. a. direkt kein Halogenalkyl addieren und bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

diese Anlagerung anscheinend bei weitem nicht so rasch und so vollständig, wie die Anlagerung der Fluoralkyle an die Borfluoridätherate.

Da sich die Halogenalkyle nicht an Äther addieren, muß man annehmen, daß die beschriebenen Anlagerungen durch die große Bildungstendenz des BF_4-Ions bedingt sind. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß von de Boor und van Liempt[1]) die Wärmetönung der Reaktion

$$(BF_3)_{Gas} + (F')_{Gas} = BF_4'_{Gas}$$

zu etwa 70 Cal. berechnet worden ist.

Dieses Prinzip der gekoppelten Addition und Komplexbildung, das zu der beschriebenen einfachen Bildungsweise von Trialkyloxoniumsalzen geführt hat, ist nicht grundsätzlich neu. So fand Smiles[2]), daß die nur schwierig erfolgende Anlagerung höhermolekularer Halogenverbindungen an Dialkylsulfide durch Zusatz von Quecksilberjodid außerordentlich beschleunigt wird. Ähnlich wirken, wie spätere Versuche anderer Autoren gezeigt haben[3]), $HgBr_2$, CdJ_2 und SbJ_3. In allen Fällen entstehen hierbei die Sulfoniumsalze der betreffenden Halogenosäuren[4]).

Die Trialkyl-oxoniumborfluoride sind außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen. Eine der Alkylgruppen wird bei der Einwirkung der verschiedensten Agentien mit größter Leichtigkeit abgespalten. Sie verhalten sich bei chemischen Umsetzungen, wie die heteropolar gebauten und daher nicht existenzfähigen Ester der Borfluorwasserstoffsäure $[BF_4]R$. Sie sind daher Alkylierungsmittel von ungewöhnlicher Reaktionsfähigkeit, die in dieser Beziehung die Dialkylsulfate noch übertreffen.

In Wasser lösen sich die tertiären Oxoniumsalze unter

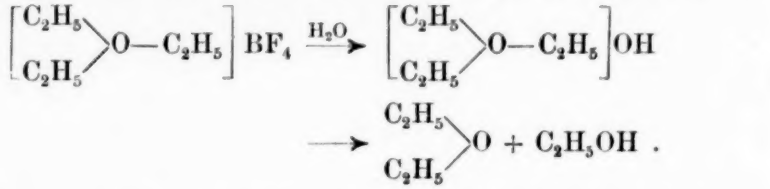
[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 130 (1927); vgl. F. J. Garrick, Philos. Mag. (7) **14**, 914 (1932).

[2]) Journ. chem. Soc., London **77**, 160 (1900).

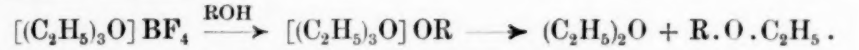
[3]) Renshaw u. Searle, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4951 (1933); Prifulle Chandra Ray, C. **1930** II, 1218.

[4]) In günstig gelagerten Fällen scheinen die Metallhaloide bei derartigen Reaktionen auch in katalytischen Mengen zu wirken. So wird nach dem Schw. Pat. 148112 (C. 1932 I, 584) die Anlagerung von Chlormethyl an Pyridin schon durch sehr kleine Mengen ($^1/_2$ %) Eisenchlorid oder Kupferchlorid beschleunigt.

sofortiger Hydrolyse mit saurer Reaktion. Die hierbei primär auftretenden Oxoniumbasen zerfallen sofort in Alkohol und Äther:

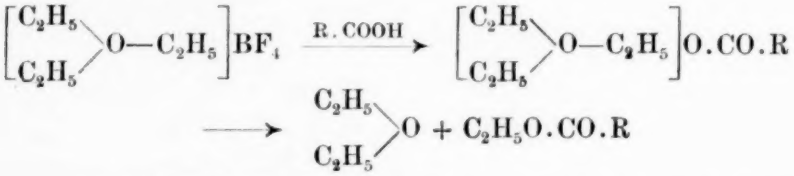


Alkohole und Phenole werden durch die Trialkyloxoniumborfluoride leicht alkyliert. Auch hier wird man die Zwischenbildung instabiler Oxonium-alkoholate bzw. -phenolate anzunehmen haben:



Auf die Weise konnten wir den γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther $CH_2Cl.CH(OH).CH_2OC_2H_5$ in den sonst schwer zugänglichen und daher bisher unbekannten γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther $CH_2Cl.CH(OC_2H_5).CH_2OC_2H_5$ verwandeln. Noch leichter als die freien Phenole lassen sich die Alkaliphenolate in wäßrig alkalischer Lösung alkylieren. So erhielten wir durch Eintragen von Triäthyl-oxoniumborfluorid in eine wäßrige Lösung von Natriumphenolat das Phenetol in einer Ausbeute von 91,5%, bezogen auf das angewandte Oxoniumsalz.

Organische Säuren zersetzen die Oxoniumsalze unter Bildung von Estern. In diesem Falle hat sich, wie weiter unten gezeigt wird, direkt beweisen lassen, daß die Reaktion über die unbeständigen Oxoniumsalze der angewandten organischen Säuren verläuft:



Ebenso wie bei der Phenolalkylierung erfolgt auch hier die Reaktion glatter mit den wäßrigen Lösungen der Alkalisalze der Säuren. Durch Einwirkung von Triäthyl-oxoniumborfluorid auf die wäßrige Lösung von Natriumbenzoat entstand der Benzoesäureäthylester in einer Ausbeute von 71%. Das Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorid lieferte mit 3,5-Dinitrobenzoesäure ein Gemisch von etwa 70% Dinitrobenzoesäure-methyl-

ester und 30% Äthylester. Die Spaltung des Oxoniumsalzes erfolgt also geradeso wie bei der thermischen Zersetzung in den beiden möglichen Richtungen, wobei auch hier die Abspaltung der Methylgruppe überwiegt. Auch mit einer wäßrigen Lösung von Natriumjodid reagiert das Triäthyloxoniumborfluorid glatt unter Bildung von Jodäthyl (Ausbeute 77%).

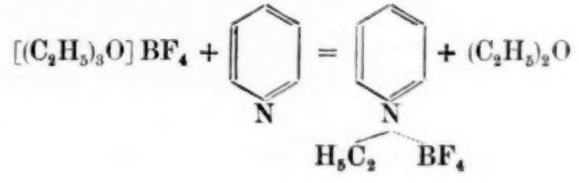
Es ist bemerkenswert, daß sich bei diesen Reaktionen das Oxoniumsalz rascher mit den Alkalisalzen als mit dem Wasser umsetzt. Die Reaktion erinnert an die bekannten Alkylierungen der Phenole mit Natronlauge und Dialkylsulfaten.

Auch Malonester und Acetessigester lassen sich mit Hilfe des Triäthyloxoniumborfluorids äthylieren. Die Äthylierung verläuft am glattesten beim Eintragen des festen Oxoniumsalzes in die alkoholische Lösung von Natrium-acetessigester bzw. Natriummalonester. Die Ausbeuten an Äthylierungsprodukten sind jedoch nicht sonderlich gut und betragen beim Acetessigester 46,7%, beim Malonester 35,8% d. Th.

Ammoniak wird durch die tertiären Oxoniumsalze schon in der Kälte in ein Gemisch von Mono-, Di- und Tri-alkylaminen und quartären Ammoniumsalzen verwandelt. Auch bei Verwendung von 1,1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Oxoniumsalz entsteht zur Hauptsache das sekundäre und tertiäre Amin.

Die Ammoniakalkylierung leitet hierüber zu einer zweiten Gruppe von Reaktionen der Trialkyloxoniumsalze, die in ihrer Umsetzung mit anderen sauerstoff-, schwefel- oder stickstoff-haltigen Basen besteht. Hierbei entstehen unter Spaltung der Trialkyloxoniumsalze in Äther und die Ester der Borfluorwasserstoffsäure neue Oxonium-, Sulfonium- oder Ammoniumsalze, indem sich die abdissoziierenden Borfluorwasserstoffsäureester an das Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-atom der zugesezten Base addieren.

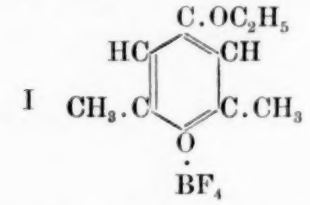
So liefert das Triäthyloxoniumborfluorid mit Pyridin in nahezu quantitativer Ausbeute Äther und das borfluorwasserstoffsaure N–Äthylpyridin

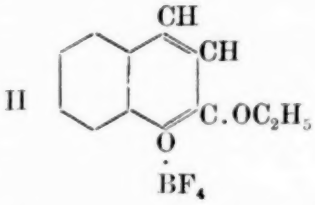


Mit Diäthylsulfid entsteht, gleichfalls praktisch quantitativ, das Tri-äthylsulfoniumborfluorid

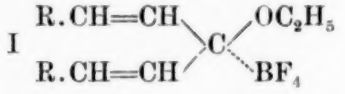
$$[(C_2H_5)_3O]BF_4 + (C_2H_5)_2S = [(C_2H_5)_3S]BF_4 + (C_2H_5)_2O$$

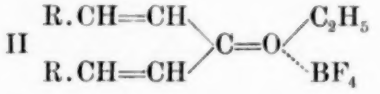
Auch Dimethylpyron und Cumarin reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Triäthyl-oxoniumborfluorid unter Bildung von äthoxylierten Pyrylium- bzw. Benzopyrylium-salzen I und II





Die α,β-ungesättigten Ketone vom Typus des Dibenzalacetons geben mit den Trialkyl-oxoniumborfluoriden intensiv farbige Salze, die in ihrer Farbe und daher auch in ihrer Konstitution den Säureadditionsprodukten dieser Ketone und den von Straus[1]) dargestellten Doppelsalzen der Ketonalkylchloride entsprechen. Eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formulierungen

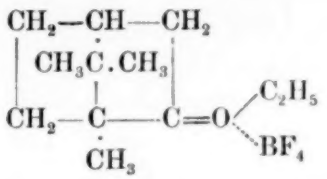




d. h. ob in diesen Salzen Carbonium- oder Oxoniumsalze vorliegen, vermögen wir auf Grund unserer eigenen Versuche nicht zu treffen.

Ja sogar mit gesättigten Ketonen, z. B. mit Campher, entstehen ganz analoge, in diesem Falle jedoch farblose Additionsprodukte. Während wir bei den farbigen Anlagerungsprodukten der ungesättigten Ketone zwischen den beiden oben gegebenen Formulierungen I und II schwanken, glauben wir bei den farblosen Anlagerungsprodukten der gesättigten Ketone der Formulierung als Oxoniumsalz den Vorzug geben zu sollen. Wir schreiben also dem Einwirkungsprodukt von Triäthyl-oxoniumborfluorid auf Campher, für das bei der salzartigen Natur dieser Verbindung eine homöopolare Formulierung nicht in Frage kommt, folgende Formel zu:

[1]) Ann. Chem. **458**, 256 (1927); **493**, 191 (1932).



da wir uns nicht gut vorstellen können, daß in diesem Falle das Carbonylkohlenstoffatom positiv genug ist, um seine Ladung an das BF_4-Ion abgeben zu können.

Gerade die zuletzt aufgeführten Reaktionen zeigen deutlich, die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit der Trialkyloxoniumsalze, da eine Anlagerung von Halogenalkylen weder an Cumarin, noch an gesättigte und ungesättigte Ketone bisher gelungen ist[1]).

Die dritte Gruppe von Reaktionen der Trialkyl-oxoniumsalze beziehen sich auf Versuche, aus den Oxoniumborfluoriden durch doppelte Umsetzung Oxoniumsalze anderer Säuren zu gewinnen. Diese Versuche befinden sich noch im Anfangsstadium. Wie wir fanden, erhält man beim Eintragen von festem Triäthyloxoniumborfluorid in eine wäßrige Lösung von Pikrinsäure, Gold- und Platin-chlorwasserstoffsäure krystallinische Niederschläge, die zweifellos die Triäthyl-oxoniumsalze der betreffenden Säuren darstellen. Unter der wäßrigen Lösung verschwinden diese Niederschläge bald, jedenfalls infolge hydrolytischer Spaltung. In trockenem Zustande scheinen die Salze jedoch für einige Zeit beständig zu sein.

Das Triäthyloxoniumpikrat vermochten wir, wenn auch nicht in völlig reinem Zustande, in Form gelber Krystallnadeln zu isolieren, die jedoch sehr rasch in Pikrinsäure-äthylester und Äther zerfallen, ein Beweis dafür, daß die weiter oben geschilderte Alkylierung der Säuren über die Zwischenstufe der unbeständigen Oxoniumsalze dieser Säuren erfolgt.

Noch unbeständiger scheinen die Trialkyl-oxoniumsalze der Holgenwasserstoffsäuren zu sein. Jedenfalls ist es uns nicht gelungen, durch Umsetzung des Triäthyloxoniumborfluorids mit Natriumjodid in Acetonlösung das Triäthyloxoniumjodid herzustellen. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß wir eine acetonische Lösung von Natriumjodid unter Eiskühlung

[1]) Straus, a. a. O.

zu einer acetonischen Lösung des Triäthyl-oxoniumborfluorids hinzufließen ließen. Die Umsetzung vollzieht sich unter lebhafter Wärmeentwicklung und unter Abscheidung des in Aceton schwer löslichen Natriumborfluorids. Letzteres wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abgesogen und die Acetonlösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Hierbei verflüchtigt sich mit dem Aceton Äther und Jodäthyl, welch letzteres in einer Ausbeute von 86% der theoretisch möglichen Menge erhalten wurde. Es scheint danach, daß das Triäthyl-oxoniumjodid bei Raumtemperatur nicht beständig ist, sondern sofort im Sinne folgender Gleichung

$$[(C_2H_5)_3O]J = (C_2H_5)_2O + C_2H_5J$$

zerfällt. Es ist danach verständlich, daß es bisher nicht gelungen ist, das Triäthyl-oxoniumjodid durch Anlagerung von Jodäthyl an Äther zu erhalten. Die Borfluorwasserstoffsäure scheint sich danach ganz besonders zur Stabilisierung der Trialkyloxoniumsalze zu eignen, ähnlich, wie sich auch die Diazoniumsalze komplexer Halogenosäuren, insbesondere der Borfluorwasserstoffsäure, durch eine überraschende Beständigkeit auszeichnen[1]).

Die Untersuchungen über Bildungsweise und Eigenschaften tertiärer Oxoniumsalze werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Borfluorid-diäthyläther auf Epichlorhydrin in ätherischer Lösung

Zu einer Lösung von 56,8 g Borfluorid-diäthylätherat ($^4/_{10}$ Mol.) in 125 ccm Äther (1,2 Mol.), die sich in einem Dreihalskolben befindet, läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 27 g Epichlorhydrin ($^3/_{10}$ Mol.) innerhalb einer Stunde zutropfen. Durch zeitweises Kühlen mit Eiswasser wird die Temperatur auf 20—25° gehalten. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen Epichlorhydrin trübt sich das Reaktionsgemisch unter Abscheidung einer weißen zähen Substanz, deren Menge sich rasch vermehrt. Nachdem alles Epichlorhydrin zugegeben

[1]) Wilcke-Dörfurt u. Baltz, Ber. **60**, 115 (1927); E. P. 673576, Chem. Zentralbl. **1930**, II, 1281; vgl. auch Schwechten, Ber. **65**, 1605 (1932).

ist, wird noch 1 Stunde weitergerührt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Die ursprünglich halbfeste Masse ist jetzt krystallinisch erstarrt und hat sich gut abgesetzt.

1. Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Sodalösung. Unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung läßt man zu dem Reaktionsgemisch 350 ccm 2/n-Sodalösung im Verlaufe $^1/_2$ Stunde zufließen. Hierbei geht der Niederschlag in Lösung. Nach beendeter Zersetzung wird die ätherische Schicht abgetrennt und der wäßrige Rückstand noch einmal ausgeäthert. Zur Isolierung des entstandenen Äthylalkohols werden von der wäßrigen Lösung etwa 100 ccm abdestilliert und das Destillat unter guter Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Der sich abscheidende Äthylalkohol wird abgetrennt, und die Kaliumcarbonatlösung noch einmal mit wenig Äther ausgeschüttelt. Durch vorsichtige Fraktionierung mit Hilfe einer Widmerkolonne werden 8,9 g Äthylalkohol vom Sdp. 77,5—79°, das sind 64,4% d. Th. erhalten.

Die bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches erhaltene ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand (33,6 g) lieferte bei der Vakuumdestillation 30 g γ-Propylenglykol-α-monoäthyläther $CH_2Cl.CH(OH).CH_2OC_2H_5$, vom $Sdp._{13,5}$ 72—74°; d_4^{15} = 1,115.

OH-Best. 0,1759 g Subst.: 31,8 ccm CH_4 bei 22°, 755 mm.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,5) Ber. OH 12,3 Gef. 12,4

Zum Vergleich wurde der γ-Propylenglykol-α-äthyläther nach den Angaben von Fourneau und Ribas[1]) durch Anlagerung von Alkohol an Epichlorhydrin dargestellt. An diesem Produkt wurden folgende physikalische Konstanten beobachtet: $Sdp._{14,5}$ 76°; d_4^{15} = 1,111.

Um zu prüfen, ob der bei der Einwirkung von Borfluoridätherat auf Epichlorhydrin erhaltene γ-Chlorpropylenglykoläthyläther neben dem α-Äther auch den isomeren β-Äther enthält, wurde der erhaltene Äther mit pulverisiertem, wasserfreiem Chlorcalcium behandelt unter der Voraussetzung, daß hierbei der primäre α-Äther leichter reagiert als der sekun-

[1]) Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1584.

däre β-Äther. Aus 6,9 g des Äthers wurden durch Behandlung mit 1,4 g geglühtem Chlorcalcium und Zerlegung der entstandenen Chlorcalciumverbindung mit Wasser 2,1 g eines Äthers erhalten, der den $Sdp._{11}$ 70° und die Dichte $d_4^{15} = 1{,}111$ besaß, während der nicht an Chlorcalcium gegangene Anteil den $Sdp._{11,5}$ 71° und die Dichte $d_4^{15} = 1{,}115$ aufwies. Es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß in dem erhaltenen Reaktionsprodukt der reine α-Monoäthyläther des γ-Propylenglykols vorliegt.

2. Getrennte Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Der Ansatz erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Nach dem Stehenlassen des Reaktionsgemisches über Nacht wurde die ätherische Lösung mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen, der Rückstand noch zweimal mit Äther nachgewaschen und der Waschäther mit der ätherischen Lösung vereinigt. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand mit einem Gemisch von Methylenchlorid und Äther im Verhältnis 1 : 5 gewaschen, wodurch ein rein weißes, trockenes, krystallinisches Produkt erhalten wird. Die Ausbeute an Triäthyl-oxoniumborfluorid beträgt 53 g, entsprechend 93,1% d. Th. Die Beschreibung des Triäthyl-oxoniumborfluorids erfolgt weiter unten.

Die vereinigten ätherischen Lösungen werden nach dem Abdestillieren des Äthers der fraktionierten Destillation im Vakuum bzw. Hockvakuum unterworfen. Hierbei wurden die beiden folgenden Fraktionen erhalten:

Fraktion I: $Sdp._{14}$ 84—93° . . . . . 6,7 g
Fraktion II: $Sdp._{0,05}$ 142—154°. . . . 28,3 g

Fraktion II besteht aus dem Borsäureester des γ-Propylenglykol-α-äthyläthers von der Formel

$$\left(\begin{matrix} & CH_2Cl \\ C_2H_5O.H_2C & \end{matrix}\!\!>\!CH.O-\right)_3 B$$

Er bildet eine farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 210—216°; $d_4^{22} = 1{,}148$.

1,1878 g Subst.: 28,2 ccm n/10-NaOH. — 0,2890 g Subst.: 0,2953 g AgCl.
$C_{15}H_{30}O_6Cl_3B$ (423,4) Ber. B 2,55 Cl 25,1 Gef. B 2,57 Cl 25,2

Bei der Zersetzung des Borsäureesters mit Sodalösung wurde der oben beschriebene γ-Propylenglykol-α-äthyläther vom $Sdp._{13}$ 73—74° in einer Ausbeute über 90% erhalten.

Die neben dem Borsäureester in kleiner Menge entstehende Fraktion I erstarrt schon während der Destillation zum größten Teil zu tafelförmigen Blättchen. Die Krystalle werden abzentrifugiert und zur Reinigung auf der Zentrifuge zunächst mit Toluol, dann mit Petroläther gewaschen. Erhalten wurden 5,5 g farblose Krystalle, die sich als die Borfluoridverbindung des γ-Propylenglykol-α-äthyläthers erwiesen. Prismen aus Toluol vom Schmp. 108° u. Zers.

0,2934, 0,3208 g Subst: 1,1144, 1,2248 g PbClF.

$C_5H_{11}O_2ClBF$ (206,4) Ber. F 27,63 Gef. F 27,56, 27,72

Zum Vergleich wurde die Borfluoridverbindung direkt aus den Komponenten dargestellt und mit der obigen Verbindung identifiziert (Schmp. 107,5°).

Einwirkung von Borfluorid-dimethyläther auf Epichlorhydrin

Die für diesen Versuch verwendete Apparatur bestand aus einem zylindrischen Gefäß von 750 ccm Fassungsraum, einer Länge von 31 cm und einem Durchmesser von 8 cm. Auf das Gefäß ist mittels eines Gummistopfens ein 3-teiliger Anschützaufsatz aufgesetzt. Das mittlere Rohr des Ansatzes trägt eingeschmolzen einen Rührer mit Quecksilberverschluß, der eine seitliche Ansatz einen Tropftrichter, der zweite ist mit einer Glasspirale versehen, die durch Äther–Kohlensäure gekühlt wird und als Rückflußkühler dient. Das ganze Reaktionsgefäß wird in einem großen Dewargefäß mit Äther–Kohlensäure gekühlt. Die Temperatur in dem Dewargefäß wird durch langsames Eintragen von fester Kohlensäure auf − 35° gehalten. Bei dieser Temperatur läßt man zu einer Mischung von 150 ccm Dimethyläther und 45,6 g Borfluorid-dimethyläther ($^4/_{10}$ Mol) innerhalb $^1/_2$ Stunde 27,8 g Epichlorhydrin ($^3/_{10}$ Mol) zutropfen. Schon nach wenigen Minuten scheidet sich eine zähe weiße Masse aus, die bald krystallinisch wird. Nach $2\,^1/_2$-stündigem Stehenlassen wird der überstehende Äther mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt, wobei die Saugflasche mit Äther–Kohlensäure gekühlt wird. Der krystalline Rückstand wird 2-mal mit absolutem Diäthyläther nachgewaschen. Die Ausbeute an Trimethyl-oxoniumborfluorid, dessen Beschreibung weiter unten erfolgt, beträgt 43,5 g = 98,2% d. Th.

Von den vereinigten ätherischen Lösungen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand (38 g) der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I: $Sdp._{18-26}$ 60—94° . . . 6,35 g
Fraktion II: $Sdp._{2}$ 150—162° . . . 25,65 g

Fraktion I besteht zur Hauptsache aus der Borfluoridverbindung des γ-Propylenglykol-α-methyläthers. Trotz 2-maliger Destillation wurde jedoch kein einheitlicher Siedepunkt erhalten. Die Fraktion wurde daher direkt mit Sodalösung zersetzt. Hierbei wurden 2,7 g γ-Propylenglykol-α-methyläther vom $Sdp._{12}$ 64—66° erhalten.

Fraktion II besteht aus dem Borsäureester des γ-Propylenglykol-α-methyläthers von der Formel

$$\left(\begin{matrix} & CH_2Cl \\ CH_3O.CH_2 & \end{matrix}\!\!>\!CH.O-\right)_3 B;$$

Ausbeute 86,6% d. Th. Der Ester bildet ein farbloses, viskoses Öl vom spez. Gew. $d_4^{15} = 1{,}205$.

0,4005 g Subst.: 10,4 ccm n/10-NaOH. — 0,1208 g Subst.: 0,1362 g AgCl.

$C_{12}H_{24}O_6Cl_3B$ (381,4) Ber. B 2,84 Cl 27,93 Gef. B 2,81 Cl 27,83

Bei der Zerlegung des Borsäureesters wurde der γ-Propylenglykol-α-methyläther als farbloses, ätherisch riechendes Öl vom $Sdp._{12}$ 64—66° und dem spez. Gew. $d_4^{15} = 1{,}169$ erhalten. Ein aus Epichlorhydrin und Methylalkohol hergestelltes Vergleichspräparat zeigte $Sdp._{12}$ 66—67° und $d_4^{15} = 1{,}170$.

Tertiäre Oxoniumsalze

Trimethyl-oxoniumborfluorid, $[(CH_3)_3O]BF_4$

Das bei der Einwirkung von Borfluorid-dimethylätherat auf Epichlorhydrin anfallende Trimethyl-oxoniumborfluorid ist nicht ganz rein, sondern anscheinend mit den primär entstehenden Mono- bzw. Difluorborsäureestern des γ-Propylenglykolmethyläthers verunreinigt. Jedenfalls ergeben die nur mit Äther oder Methylenchlorid gewaschenen Präparate einen zu niedrigen Fluorgehalt (40 und 49% statt 51,6% Fluor). Außerdem erwies sich das Präparat als schwach chlorhaltig (1,5%). Es löst sich nur in Nitromethan und Schwefeldioxyd; in allen anderen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die

Reinigung des Trimethyl-oxoniumborfluorids erfolgt am besten in der Weise, daß man das Salz in Nitrobenzol suspendiert, und in diese Suspension unter Kühlung Schwefeldioxyd einleitet. Dabei geht das Oxoniumsalz in Lösung. Beim langsamen Absaugen des Schwefeldioxyds krystallisiert das Trimethyl-oxoniumborfluorid rein aus; Schmp. 124,5° u. Zers.

0,1555 g Subst.: 0,1437 g CO_2 und 0,0921 g H_2O. — 0,2208 g Subst.: 1,5588 g PbClF.

$C_3H_9OBF_4$ (147,9)	Ber.	C 24,34	H 6,11	F 51,63
	Gef.	„ 25,20	„ 6,62	„ 51,20

Triäthyl-oxoniumborfluorid, $[(C_2H_5)_3O]BF_4$

Das bei der Umsetzung von Epichlorhydrin mit Borfluoriddiäthylätherat erhaltene Triäthyl-oxoniumborfluorid ist nach dem Waschen mit Methylenchlorid-Äther nahezu rein. Zur völligen Reinigung wird es in Nitrobenzol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Äther wieder abgeschieden. Es bildet farblose, dem Chlorammonium im Aussehen ähnliche Krystalle; aus Nitrobenzol–Äther erhält man es bei sehr vorsichtigem Ätherzusatz in Form sternförmig gruppierter Nadeln. Es ist viel leichter löslich als das Trimethyl-oxoniumborfluorid. So löst es sich leicht in Nitrobenzol, Methylenchlorid, Nitromethan, Aceton und Chloroform. Die Acetonlösung ist jedoch nur kurze Zeit haltbar, da das Oxoniumsalz unter Dunkelfärbung der Lösung mit dem Aceton reagiert. Ganz besonders leicht löslich ist es in flüssigem Schwefeldioxyd, so daß es aus diesen Lösungen erst beim völligen Verdunsten des Schwefeldioxyds wieder auskrystallisiert. Es löst sich ferner in Acetonitril und Benzonitril, doch scheint hierbei eine Umsetzung mit den Nitrilen einzutreten. Der Schmelzpunkt des Trimethyl-oxoniumborfluorids wurde bei den reinsten Präparaten, wie sie nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren erhalten werden, bei 92° unter Zersetzung gefunden. Das Oxoniumsalz ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und zerfließt rasch an der Luft. Eingeschmolzene reine Präparate sind längere Zeit haltbar; nicht ganz reine Präparate zerfließen auch im zugeschmolzenen Rohr rasch unter Flußsäureabspaltung zu einer halbfesten dunklen Masse. In Wasser löst sich das Triäthyl-oxoniumborfluorid infolge sofort eintretender Hydrolyse mit saurer Reaktion.

0,1723 g Subst.: 0,2342 g CO_2, 0,1175 g H_2O. — 0,3300 g Subst.: 1,8188 g PbClF.

$C_6H_{15}OBF_4$ (189,9)	Ber.	C 37,9	H 7,96	F 40,01
	Gef.	„ 37,1	„ 7,70	„ 40,04

Thermische Spaltung des Triäthyl-oxoniumborfluorids

Zum Zwecke der thermischen Spaltung wurden 54,2 g Triäthyl-oxoniumborfluorid in einem 150 ccm fassenden Destillationskolben der Destillation mit nichtleuchtender Flamme unterworfen. Der Destillationskolben war mit drei hintereinandergeschalteten Kondensationsvorlagen verbunden, von denen die erste mit Eis–Kochsalz, die beiden anderen mit Äther–Kohlensäure gekühlt wurden. Bei der Destillation geht die Hauptmenge zwischen 82 und 123° über; es bleibt nur eine geringe Menge verharzter Substanz (4,1 g) zurück. In der mit Eis–Kochsalz gekühlten Vorlage hatte sich eine braune Flüssigkeit kondensiert, die sich durch ihren $Sdp._{15}$ 51—55° als Borfluoridätherat erwies; erhalten wurden 31,2 g = 92% d. Th. Die Ausbeute an Fluoräthyl, das sich in den mit Äther–Kohlensäure gekühlten Vorlagen kondensiert hatte, betrug 7,7 g = 67,4%. Zur Reinigung wurde das Fluoräthyl noch einmal bei gewöhnlicher Temperatur überdestilliert. Während der Destillation wurden etwa 600 ccm eines Gases abgespalten, das Bromwasser entfärbt, also wohl größtenteils aus Äthylen besteht.

Darstellung des Triäthyl-oxoniumborfluorids aus Borfluorid-diäthyläther und Fluoräthyl

10 g Borfluorid-diäthylätherat (1 Mol.) und 3,4 g Fluoräthyl (1 Mol.) werden in einem Bombenrohr eingeschmolzen und das Gemisch zunächst bei gewöhnlicher Temperatur später im Eisschrank stehen gelassen. Nach einigen Wochen beginnt die Abscheidung des Triäthyl-oxoniumborfluorids, dessen Menge sich rasch vermehrt. Nach 5 Monaten wurde der Bombeninhalt aufgearbeitet und ergab 9,5 g Triäthyl-oxoniumborfluorid entsprechend 73% d. Th. Schmp. 91—92° u. Zers.

0,2697 g Subst.: 1,4724 g PbClF.

$C_6H_{15}OBF_4$	Ber.	F 40,0	Gef. F 39,6

Das so gewonnene Oxoniumsalz ist reiner und daher auch wesentlich haltbarer, als das aus Epichlorhydrin und Borfluoridätherat gewonnene Produkt.

Fügt man zu dem obigen Gemisch von Borfluoridätherat und Fluoräthyl noch 10 g Äther hinzu so erhält man nach ungefähr 3 Wochen das Oxoniumsalz in besonders schön ausgebildeten, farnkrautartig verzweigten Krystallen.

Anlagerung von Fluoräthyl an Borfluorid-dimethyläther

Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorid $[(CH_3)_2(C_2H_5)O]BF_4$

In einem Bombenrohr wurden auf 16,8 g Dimethyläther-borfluorid (1 Mol.) unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure 7,0 g Fluoräthyl (1 Mol.) kondensiert und das Rohr zugeschmolzen. Bei Zimmertemperatur ist das Reaktionsgemisch flüssig und homogen. Nach zwei Tagen war der Rohrinhalt zu $^1/_3$, nach 3 Tagen zu $^2/_3$ zu schönen, farnkrautartig verzweigten, farblosen Krystallen erstarrt. Nach 14 Tagen wurde die Bombe geöffnet und die Krystalle abgesaugt. Erhalten 11 g Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorid = 46% d. Th.

0,2958 g Subst.: 1,8962 g PbClF.

$C_4H_{11}OBF_4$ Ber. F 46,9 Gef. F 46,6

Das Dimethyläthyl-oxoniumborfluorid zeigt die Löslichkeiten des Trimethyloxoniumborfluorids, d. h. es ist nur in flüssigem Schwefeldioxyd leicht löslich; Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohr 120—121° u. Zers.

Thermische Spaltung des Dimethyl-äthyloxoniumborfluorids

11,3 g des obigen Oxoniumsalzes werden mit leuchtender Flamme destilliert, wobei die Zersetzungsprodukte in einer mit Äther–Kohlensäure gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Die Zersetzung verläuft sehr glatt ohne wesentlichen Rückstand. Erhalten wurden 2 g Fluoride und 8 g Borfluoridätherate. Die Fluoride siedeten bei nochmaliger Destillation zwischen −87° und −32°, bestehen also aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylfluorid (Sdp. −78° bzw. −32°). Die Borfluoridätherate besaßen den Sdp. 49—51° bei 12 mm Druck. Zur Bestimmung des Gehaltes an Dimethyläther- bzw. Methyläthyl-

äther-borfluorid wurde von dem Gemisch eine Fluorbestimmung ausgeführt. Aus dem gefundenen Fluorgehalt von 46,0% berechnet sich ein Gehalt von 73% Methyl-äthyläther-borfluorid und 27% Dimethyläther-borfluorid; bei einem zweiten Versuch wurde auf die gleiche Weise der Gehalt an Methyläthyläther-borfluorid zu 80% ermittelt.

Die Borfluoridätherate wurden durch Eintropfen in 25 ccm 2/n-Natronlauge zerlegt, und das entweichende Äthergemisch nach dem Durchleiten durch ein Chlorcalciumrohr mit Äther–Kohlensäure kondensiert. Bei der anschließenden Destillation wurden erhalten: bis -16^0 0,9 g (Siedepunkt des Dimethyläthers -24^0), während der Rest 0,9 g konstant bei $+8^0$ überging (Siedepunkt des Methyläthyläthers $+10{,}8^0$).

Triäthyl-oxoniumpikrat, $[(C_2H_5)_3O]OC_6H_2(NO_2)_3$

100 ccm einer gesättigten Pikrinsäurelösung werden mit 2/n-NaOH genau neutralisiert und zu der so erhaltenen Lösung 5 g Oxoniumsalz auf einmal hinzugegeben. Das Triäthyloxoniumpikrat scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstab sofort in Form feiner gelber Nadeln aus. Es wird abgesogen und ohne zu waschen getrocknet. Schmp. 58^0 u. Zers. Es ist löslich in Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd, unlöslich in Äther und Petroläther. Da eine Reinigung des Salzes durch Umkrystallisieren nicht möglich war, wurde das Salz nach $^1/_2$stündigem Trocknen im Hochvakuum analysiert.

43,90 mg Subst.: 68,05 mg CO_2, 19,59 mg H_2O. — 52,37 mg Subst.: 5,78 ccm Stickstoff (20°, 756 mm). — 54,85 mg Subst.: 26,45 ccm n/100-Thiosulfat.

$C_{12}H_{17}O_8N_3$	Ber.	C 43,5	H 5,1	N 12,7	OC_2H_5	26,3
	Gef.	„ 42,3	„ 5,0	„ 12,7	„	23,4

Bleibt das Pikrat längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so zersetzt es sich. Die gelben Nadeln zerfließen bald zu gelben Öltropfen, die sich mit dem Wasser nicht mischen. Dieselben verschwinden jedoch bald wieder und es scheidet sich ein Gemisch von Pikrinsäure und Pikrinsäureäthylester aus.

Auch in festem Zustand ist das Triäthyloxoniumpikrat nur kurze Zeit haltbar. Beim gelinden Erwärmen zerfällt es in Äther, Pikrinsäure, Pikrinsäureäthylester und Äthylen (?).

67,71 mg des Pikrats verloren beim Erhitzen in der Trockenpistole unter Verwendung von Äther als Heizflüssigkeit in 1 Stunde 28,6%, in 3 Stunden 36,9% ihres Gewichts. Nach 6 Stunden besteht der Rückstand aus einem Gemisch von etwa 75% Pikrinsäure und 25% Pikrinsäureäthylester.

Versuch zur Darstellung des Triäthyl-oxoniumjodids

47,5 g Triäthyl-oxoniumborfluorid (1 Mol.) werden in möglichst wenig Aceton gelöst (etwa 80 ccm). Die Lösung muß sofort weiter verarbeitet werden, da das Oxoniumsalz mit dem Aceton unter Dunkelfärbung reagiert. Zu der frisch bereiteten Lösung läßt man im Laufe von 35 Minuten 40 g Jodnatrium (1,1 Mol.) in 150 ccm Aceton hinzutropfen. Infolge der starken Reaktionswärme steigt die Temperatur trotz Eiskühlung auf 14° an. Während des Eintropfens fällt ein weißer Niederschlag von Natriumborfluorid aus. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Nach beendeter Reaktion wird die Acetonlösung von dem Natriumborfluorid mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt und das Salz mit Aceton nachgewaschen. Die Acetonlösung wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert, wobei das Destillat in einer mit Äther–Kohlensäure gekühlten Vorlage kondensiert wird. Da Jodäthyl und Aceton durch Destillation nicht zu trennen sind, wurde in einer Probe der acetonischen Lösung eine Jodbestimmung durch Fällung mit alkoholischer Silbernitratlösung, wie bei der Zeiselschen Äthoxylbestimmung durchgeführt. Der Niederschlag von Jodsilber fällt nicht momentan, ein Zeichen dafür, daß kein ionogen gebundenes Jod vorliegt. Bei der Jodbestimmung wurden 27,06 g Jod gefunden, was 33,2 g Jodäthyl = 86,2% d. Th. entspricht.

Äthylierungen mit Hilfe des Triäthyl-oxoniumborfluorids

Einwirkung von Wasser auf das Triäthyl-oxoniumborfluorid[1])

Zu 40,5 g Oxoniumsalz, das sich in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben befindet, läßt man im Laufe von 15 Minuten 250 ccm 2/n-Sodalösung

[1]) Im folgenden kurz als Oxoniumsalz bezeichnet.

unter Eiskühlung hinzutropfen. Unter Abscheidung von Äther und geringer Wärmeentwicklung tritt Auflösung ein. Der entstandene Äther wird abdestilliert. Von dem wäßrigen Rückstand werden noch ungefähr 100 ccm übergetrieben und das Destillat, das noch wenig Äther und den Äthylalkohol enthält, unter Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Der sich abscheidende Alkohol wird abgetrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet und rektifiziert. Erhalten wurden 14,1 g Äther vom Sdp. 43—35° und 8,7 g Äthylalkohol vom Sdp. 77,5—79°, was einer Ausbeute von 89,2 bzw. 89% d. Th. entspricht.

Äthylierung von Alkoholen und Phenolen

1. Als Beispiel für die Äthylierung von Alkoholen wurde die Äthylierung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers zu dem sonst schwer zugänglichen Diäther ausgeführt. Zu 55 g des Oxoniumsalzes (1 Mol.) gibt man 42,5 g γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther (1 Mol.) hinzu und läßt das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Tage stehen. Unter langsamer Auflösung des Oxoniumsalzes färbt sich die Lösung dunkel und raucht an der Luft unter Abgabe von Flußsäure. Nach 3 Tagen wird das Reaktionsgemisch mit Sodalösung zersetzt, die Lösung ausgeäthert und der Äther über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand (46,5 g) wird zur Entfernung des unveränderten Monoäthers dreimal mit je 2 g Bortrioxyd unter Entfernung des entstehenden Wassers gekocht und der unverändert gebliebene γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläther abdestilliert. Eine Probe des Destillats auf aktiven Wasserstoff verlief negativ. Der γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläther bildet eine farblose, acetalartig riechende Flüssigkeit vom $Sdp._{14}$ 69,8—70,4°; $d_4^{19} = 1{,}026$, $n_{D_{20}} = 1{,}4246$. Erhalten wurden 28,4 g Diäther entsprechend 55% d. Th.

2. 15 g Oxoniumsalz (1 Mol.) werden mit 7,44 g Phenol (1 Mol.) vermischt. Sofort tritt unter starker Abkühlung Verflüssigung beider Reaktionsteilnehmer ein. Nach 3 Tagen wird das Reaktionsgemisch, das Flußsäure abgibt, mit 50 ccm 2/n-Natronlauge zersetzt und das entstandene Phenetol in üblicher Weise isoliert. Erhalten wurden 6,9 g Phenetol vom $Sdp._{16}$ 67° bis 68°, entsprechend 73% d. Th.

3. 26 g Phenol (1,1 Mol.) werden in einer Auflösung von 11,3 g Natriumhydroxyd (1 Mol.) in so viel Wasser gelöst, daß sich beim Abkühlen auf 0° kein Natriumphenolat abscheidet. In diese Lösung trägt man unter Rühren und Eiskühlung 47 g Oxoniumsalz (1 Mol.) in kleinen Portionen ein. Infolge der starken Wärmeentwicklung steigt das Thermometer auf 33°. Nach 40 Minuten war alles Oxoniumsalz eingetragen. Das Phenetol scheidet sich als Öl ab und wird in üblicher Weise isoliert. Erhalten wurden 27,8 g Phenetol vom $Sdp._{13}$ 61—63° = 91,1% d. Th.

Äthylierung von Säuren und Salzen

1. 49,5 g Oxoniumsalz (1 Mol.) werden in 15,7 g Eisessig (1 Mol.) gelöst. Die Lösung des Oxoniumsalzes erfolgt unter starker Abkühlung. Schon nach wenigen Minuten ist neben dem Geruch nach Flußsäure der nach Essigester wahrnehmbar. Nach 3 Tagen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert und der Essigsäureäthylester in üblicher Weise isoliert. Erhalten wurden 10,6 g Essigester vom Sdp. 72—76° = 46% d. Th.

2. In einer aus 10 g Ätznatron (2 Mol.) und 50 ccm Wasser bereiteten Natronlauge werden 30,5 g Benzoesäure (2 Mol.) gelöst, und soviel Wasser hinzugeben, daß das Natriumbenzoat gelöst ist. In diese Lösung trägt man unter Rühren 23,5 g Oxoniumsalz (1 Mol.) portionsweise ein. Es tritt keine Wärmetönung auf. Nachdem etwa die Hälfte des Oxoniumsalzes zugegeben ist, werden zu der sauer gewordenen Lösung 3 ccm 2/n-Natronlauge zugegeben und der Rest des Oxoniumsalzes eingetragen. Der sich ölig abscheidende Benzoesäureäthylester wird in üblicher Weise isoliert. Erhalten wurden 13,3 g = 70,8% d. Th.; $Sdp._{13}$ 92—93,5°.

3. 28,2 g Jodnatrium (1,5 Mol.) werden in möglichst wenig Wasser gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung 23,6 g Oxoniumsalz (1 Mol.) unter Rühren eingetragen. Sofort scheiden sich Jodäthyl und Natriumborfluorid ab. Nach beendetem Eintragen wird das Jodäthyl mit Dampf abgeblasen und isoliert. Erhalten 15 g Jodäthyl = 77% d. Th.

4. Einwirkung von Dimethyl-äthyloxoniumborfluorid auf 3,5-Dinitrobenzoesäure. 2,6 g 3,5-Dinitro-

benzoesäure werden in überschüssiger Natronlauge gelöst und 2 g des obigen Oxoniumsalzes unter Rühren langsam eingetragen, wobei die Lösung durch eventuelle weitere Zugabe von Natronlauge alkalisch gehalten wird. Der sich abscheidende Dinitrobenzoesäureester besaß den Schmp. 91—92°. Durch dreimalige Krystallisation aus Alkohol wurde der Methylester rein erhalten; Schmp. 107° (Lit. 107,8°), während der Äthylester nicht rein zu erhalten war. Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses von Methyl- und Äthyl-ester wurde ein Schmelzpunktsdiagramm aufgenommen. Aus demselben ergibt sich ein Gehalt von 70% Methylester und 30% Äthylester.

Äthylierung von Malonester und Acetessigester

1) Zu einer aus 20 g Malonsäurediäthylester (1 Mol.), 2,9 g Natrium (1 Atom) und 80 ccm Alkohol hergestellten Lösung von Natriummalonester, trägt man innerhalb 20 Minuten unter Rühren 23,8 g Oxoniumsalz (1 Mol.) ein. Da das bei der Aufarbeitung erhaltene Gemisch von Malonester und Äthylmalonester nicht durch Destillation zu trennen ist, wurde das Estergemisch verseift, decarboxyliert und die entstandene n-Buttersäure isoliert. Erhalten wurden 3,9 g n-Buttersäure vom Siedepunkt 163—165° = 35,8% d. Th.

2. In eine Lösung von Natriumacetessigester, bereitet aus 16,3 g Acetessigester (1 Mol.), 2,3 g Natrium (1 Atom) und 50 ccm Alkohol, trägt man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser innerhalb von 20 Minuten 23,8 g Oxoniumsalz (1 Mol.) ein. Sofort scheidet sich ein Niederschlag von Natriumborfluorid ab. Aus dem Reaktionsgemisch wird in üblicher Weise das Gemisch von Acetessigester und Äthylacetessigester isoliert. Zur Entfernung des Acetessigesters wird das mit Äther verdünnte Estergemisch mit 10 ccm 2/n-Ammoniak ausgeschüttelt[1]). Erhalten wurden 9,2 g Äthylacetessigester vom $Sdp._{13,5}$ 82 bis 84° = 46,7% d. Th.

Einwirkung von Ammoniak auf das Oxoniumsalz

Auf 47,5 g Oxoniumsalz (1 Mol.), das sich in einem Einschmelzrohr befand, wurden 4,9 g Ammoniak (1,1 Mol.) konden-

[1]) Michael, Ber. 38, 2093 (1905).

siert. Nach dem Zuschmelzen blieb das Rohr 6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Inhalt verfärbte sich kaum und war fest zusammengebacken. Er wurde mit überschüssiger Natronlauge zersetzt und die Amine mit Dampf abgeblasen. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 6,4 g eines Amingemisches vom Sdp. 20—90° erhalten. Etwa 1 g siedete unterhalb 56° und stellt das Äthylamin dar, während die Hauptmenge aus einem Gemisch von Di- und Triäthylamin besteht.

0,1281 g Subst.: 14,85 ccm n/10-HCl.

$C_4H_{11}N$ Ber. Äquiv.-Gew. 73,1 $C_6H_{15}N$ Äquiv.-Gew. 103,13
Gef. „ 86,2

Umsetzungen des Oxoniumsalzes mit sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltigen „Basen"

1. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Pyridin

Die Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Pyridin wurde möglichst quantitativ durchgeführt, weil die Reaktion für die Auffassung der Verbindung als Triäthyl-oxoniumborfluorid von ausschlaggebender Bedeutung gewesen ist. In einem mit Rückflußkühler, Tiefkühlvorlage und Tropftrichter versehenen Kolben läßt man 18,7 g gut getrocknetes Pyridin (1 Mol.) im Laufe einer Stunde unter Eiskühlung auf 40,7 g Oxoniumsalz (1 Mol.) tropfen. Unter starker Wärmeentwicklung setzt sofort eine heftige Reaktion ein. Dabei geht das Oxoniumsalz in Lösung und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach 1-stündigem Stehenlassen wird der bei der Reaktion entstandene Äther abdestilliert und der Rückstand mit 50 ccm Toluol digeriert. Der Rest des Äthers und etwa 20 ccm Toluol werden übergetrieben und mit dem abdestillierten Äther und dem der Tiefkühlvorlage vereinigt. Nach kurzem Trocknen über Kaliumcarbonat wird der Äther rektifiziert. Erhalten wurden 14,9 g Äther vom Sdp. 34,5—36°, entsprechend einer Ausbeute von 94,3%.

Der Rückstand wird mit Hilfe einer Tauchnutsche trocken gesaugt und einmal mit Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen hinterblieben 41,3 g des borfluorwasserstoffsauren N-Äthylpyridins = 99% d. Th. Das Salz löst sich ohne Zersetzung in Wasser auf. Aus Nitrobenzol und Nitromethan läßt

es sich gut umkrystallisieren. Man erhält es in rautenförmigen Blättchen vom Schmp. 58,5—59,5°. Ein Versuch, das quartäre Pyridinsalz durch trockene Destillation ähnlich wie das Oxoniumsalz in Borfluoridpyridin und Fluoräthyl zu spalten, verlief ergebnislos; es wurde beim Erhitzen kein Fluoräthyl abgespalten.

0,1091 g Subst.: 0,1739 g CO_2, 0,0489 g H_2O. — 0,1851 g Subst.: 0,9845 g PbClF.

$C_7H_{10}NBF_4$ (194,9)	Ber.	C 43,1	H 5,18	F 39,0
	Gef.	„ 43,46	„ 5,02	„ 38,63

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurde das borfluorwasserstoffsaure N-Äthylpyridin nach den Angaben von Decker und Kaufmann[1]) mittels Ferricyankalium zum N-Äthylpyridon oxydiert. Aus 98 g des Pyridinsalzes wurden 34,4 g N-Äthylpyridon vom Sdp.$_{13}$ 124—125° erhalten.

2. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Diäthylsulfid

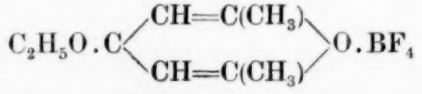
20,5 g Oxoniumsalz (1 Mol.) werden mit 23,5 g Diäthylsulfid (2,4 Mol.) übergossen und das Gemisch 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird das überschüssige Diäthylsulfid und der entstandene Äther abdestilliert. Zurück bleiben 21,5 g Triäthylsulfoniumborfluorid $[(C_2H_5)_3S]BF_4$ = 97% d. Th. Durch 2-maliges Auflösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Toluol wird das Produkt gereinigt. Es bildet farblose Krystalle vom Schmp. 105,5°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Methylenchlorid und Chloroform, unlöslich in Äther, Nitrobenzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff. In Wasser löst es sich mit schwach saurer Reaktion.

0,2556 g Subst.: 1,2739 g PbClF.

$C_6H_{15}SBF_4$	Ber. F 36,9	Gef. F 36,4

3. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Dimethylpyron

γ-Äthoxy-α,α′-dimethylpyryliumborfluorid,



Zu einer Lösung von 10,1 g Oxoniumsalz in 3 ccm Methylenchlorid fügt man eine solche von 6,6 g Dimethylpyron in

[1]) Dies. Journ. [2] **84**, 435 (1911).

22 ccm Methylenchlorid hinzu. Es entsteht eine homogene farblose Lösung. Nach 3 Tagen wird das Methylenchlorid im Vakuum abgesaugt und die zurückbleibende Krystallmasse durch Auflösen in Methylenchlorid und Fällen mit Äther gereinigt. Man erhält das γ-Äthoxy-α,α'-dimethylpyryliumborfluorid in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 90—91°. Es ist leicht löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Acetylentetrachlorid und Acetonitril, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. In Wasser löst sich die Verbindung mit neutraler, bald jedoch infolge eintretender Hydrolyse sauer werdender Reaktion.

23,96 mg Subst.: 39,37 mg CO_2, 11,47 mg H_2O. — 0,5265 g Subst.: 2,2135 g PbClF. — 29,2 mg Subst.: 7,40 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_9H_{13}O_2BF_4$	Ber.	C 45,01	H 5,46	F 31,68	OC_2H_5 18,78
	Gef.	„ 44,82	„ 5,35	„ 30,53	„ 19,00

Aus einer konz. wäßrigen Lösung des borfluorwasserstoffsauren Salzes fällt mit Überchlorsäure oder besser mit einer konz. Natriumperchloratlösung das γ-Äthoxy-α,α'-dimethylpyryliumperchlorat; farblose Nadeln aus Methylalkohol vom Schmp. 126—128°.

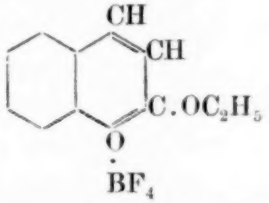
25,95 mg Subst.: 40,80 mg CO_2, 12,09 mg H_2O. — 31,62 mg Subst.: 7,7 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_9H_{13}O_6Cl$	Ber.	C 42,76	H 5,18	OC_2H_5 17,82
	Gef.	„ 42,90	„ 5,21	„ 18,00

Sowohl aus dem borfluorwasserstoffsauren Salz wie aus dem Perchlorat entsteht beim Behandeln mit Ammoniumcarbonat das γ-Äthoxylutidin, gelbe Nadeln aus Wasser vom Schmp. 112°.

4. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Cumarin

α-Äthoxy-benzopyrylium-borfluorid,



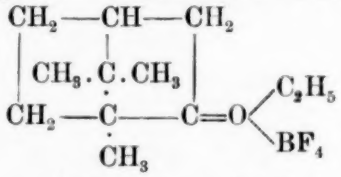
Zu einer Lösung von 8,3 g Cumarin in 10 ccm Methylenchlorid gibt man 10,8 g des Oxoniumsalzes hinzu. Es entsteht sofort eine farblose homogene Lösung. Nach einem Tage ist das Reaktionsgemisch zu farblosen Nadeln erstarrt, die abgesogen und mit Methylenchlorid gewaschen werden. Aus dem

Filtrat werden auf Ätherzusatz weitere Mengen der Verbindung gefällt; Ausbeute 15,2 g. Das *α*-Äthoxy-benzopyryliumborfluorid ist in der Wärme löslich in Nitrobenzol, Methylenchlorid und Äthylenchlorid, unlöslich in Äther. Aus Äthylenchlorid krystallisiert es in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 106° u. Zers.

34,78 mg Subst.: 8,0 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,1983 g Subst.: 1,1757 g PbClF.

$C_{11}H_{11}O_2BF_4$ Ber. F 29,02 OC_2H_5 17,20 Gef. F 28,89 OC_2H_5 17,25

5. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Campher



Eine Lösung von 4,95 g Campher in 7 ccm Methylenchlorid gibt man zu einer Lösung von 6,2 g des Oxoniumsalzes in 2 ccm Methylenchlorid. Es bilden sich zwei farblose Schichten, die nach 3 Stunden unter gleichzeitiger Krystallisation homogen werden. Man saugt ab, wäscht mit etwas Chloroform nach und trocknet im Exsiccator. Ausbeute 7 g. Das erhaltene Salz ist leicht löslich in Methylenchlorid, in der Hitze löslich in Chloroform, Chlorbenzol und Anisol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Man reinigt es durch Krystallisation aus Anisol oder durch Auflösen in Methylenchlorid und Fällen mit Äther. Schmp. 104,5—105,5° u. Zers. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt unter Rückbildung von Campher.

31,35 mg Subst.: 7,31 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,6246 g Subst.: 2,9035 g PbClF.

$C_{12}H_{21}OBF_4$ Ber. F 28,35 OC_2H_5 16,82 Gef. F 27,94 OC_2H_5 17,21

6. Einwirkung des Oxoniumsalzes auf *α,β*-ungesättigte Ketone

Fügt man zu einer 10%igen Lösung des Oxoniumsalzes in Methylenchlorid etwas Dibenzalaceton oder ein ähnliches *α,β*-ungesättigtes Keton, so erhält man intensiv gefärbte Lösungen, die in bezug auf ihre Farbe den farbigen Lösungen der Ketone in Eisessig–Salzsäure gleichen. Die Färbungen nehmen beim Stehen an Intensität zu.

Keton	Farbe der Lösungen in	
	Oxoniumsalz–Methylenchlorid	Eisessig–Salzsäure
Benzophenon . . .	farblos	farblos
Dibenzalaceton . .	gelb	gelb
Dianisalaceton . . .	blutrot	blutrot
Dicinnamylidenaceton	blutrot mit violettem Stich	blutrot mit violettem Stich
Tetramethyldiamido-dibenzalaceton	grün, nach kurzer Zeit blauviolett	gelb

Die Übereinstimmung in bezug auf die Farbe der Lösungen ist also eine vollständige, abgesehen vom Tetramethyldiamido-dibenzalaceton. In diesem Falle wird bei Verwendung von Eisessig–Salzsäure offenbar die chromophore Wirkung der Dimethylamidogruppen durch Salzbildung ausgeschaltet, nicht aber bei der Verwendung des Oxoniumsalzes. Worauf in letzterem Falle die auffallende Farbänderung beruht, ist noch nicht aufgeklärt.

Einwirkung des Oxoniumsalzes auf Dianisalaceton,

$$\left[\begin{matrix}CH_3O.C_6H_4.CH{=}CH\\ CH_3O.C_6H_4.CH{=}CH\end{matrix}\!\!>\!C.OC_2H_5\right]BF_4$$

22,5 g Dianisalaceton werden in 80 ccm Methylenchlorid gelöst und 14,5 g Oxoniumsalz hinzugefügt. Unter geringer Erwärmung entsteht eine tiefweinrote Lösung, die nach etwa 2 Stunden größtenteils unter Abscheidung violettschwarzer Krystalle erstarrt. Dieselben werden nach 24 Stunden abgesogen und zweimal mit Methylenchlorid gewaschen und getrocknet. Ausbeute quantitativ. Das Salz ist leicht löslich in Nitrobenzol, Benzonitril und Aceton, unlöslich in Äther, Methylenchlorid und Essigester. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abspaltung von Fluoräthyl.

0,6359 g Subst.: 1,5991 g PbClF. — 24,56 mg Subst.: 55,10 g CO_2, 12,40 g H_2O. — 23,66 mg Subst.: 10,7 ccm n/10-Thiosulfat.

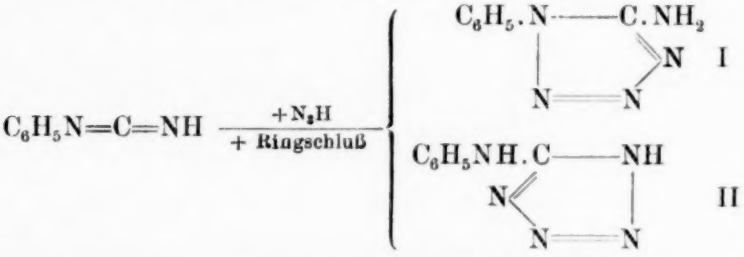
$C_{21}H_{21}O_3BF_4$	Ber. C 61,58	H 5,66	F 18,57	OC_2H_5 10,75
	Gef. „ 61,19	„ 5,64	„ 18,27	„ 10,96

Über Anilino-5-tetrazol

Von **R. Stollé**-Heidelberg und **K. Heintz**

(Eingegangen am 11. Dezember 1936)

R. Stollé[1]) hat bei der Behandlung von Monophenylthioharnstoff[2]) mit Bleiweiß und Natriumazid in alkoholischer Aufschlämmung im Kohlensäurestrom zunächst nur Phenyl-1-amino-5-tetrazol (I) gewonnen. Es war allerdings bei der Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an das bei der Einwirkung von Bleiweiß auf Monophenylthioharnstoff zunächst anzunehmende Monophenylcarbodiimid auch mit einem Ringschluß unter Bildung von Anilino-5-tetrazol (II) zu rechnen.



Wir haben nun bei einer Wiederholung des Versuchs aus den letzten Anteilen der alkoholischen Mutterlaugen nach starkem Einengen durch Eingießen in verdünnte Natronlauge und Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure eine Ausscheidung erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nädelchen vom Schmp. 206° darstellten. Diese wurden durch Eigenschaften und Gemischschmelzpunkt als Anilino-5-tetrazol (II) gekennzeichnet. Letzteres haben R. Stollé und Fr. Henke-Stark[3]) aus den Mutterlaugen beim Verrühren von N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff mit Natriumazid und Bleioxyd in alkoholischer Aufschlämmung herausarbeiten können.

Die Ausbeuten an Anilino-5-tetrazol waren gering. Der Bleirückstand wurde nicht mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so daß in diesem Anilino-5-tetrazol als Bleisalz zurückgehalten worden sein könnte. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts bestand aus Phenyl-1-amino-5-tetrazol.

---

[1]) Ber. **55**, 1294 (1922); vgl. dies. Journ. **134**, 288 (1932).
[2]) Clermont, Ber. **9**, 446 (1876). [3]) Dies. Journ. **124**, 298 (1930).

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

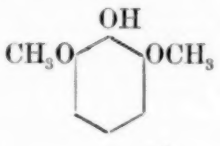
Untersuchungen über Tetroxybenzole

Von **F. Mauthner**

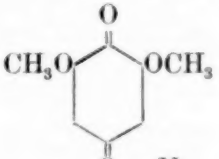
(Eingegangen am 15. Oktober 1936)

Von den Tetroxybenzolen wurden bisher zwei Verbindungstypen in der Natur aufgefunden. Die Apiolgruppe, die Methyl- und Methylenäther von Tetroxybenzolen ist, und außerdem noch eine Allyl- oder Propenyl-Seitenkette enthält. Die zweite Gruppe (Antiarol) wurde von Kiliani[1]) in dem Milchsaft von Antiaris toxicaria aufgefunden.

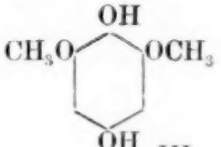
Diese vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Synthese von zu der letztgenannten Gruppe gehörenden Verbindungen. Als Ausgangsmaterial wählte ich das 1,3-Dimethylpyrogallol (I), das durch Oxydation in das Dimethoxychinon (II) verwandelt wurde. Durch dessen Reduktion mittels Natriumhydrosulfit entsteht das Dioxydimethoxybenzol (III). Zunächst



I



II



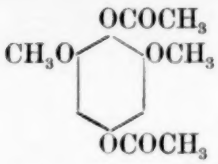
III

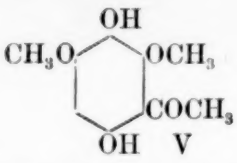
untersuchte ich bei dieser Verbindung die Acylgruppenwanderung. Frühere bei den Di- und Trioxybenzolen ausgeführte systematische Untersuchungen[2]) zeigten, daß die Acylgruppen in den meisten Fällen in Ortho- und Para-Stellung wandern, in einem Falle konnte die Wanderung nach der Meta festgestellt werden, und beim Triacetylphloroglucin erfolgt die Bildung einer hydroaromatischen Verbindung.

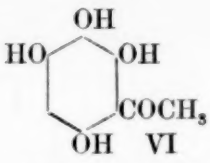
---

[1]) Arch. f. Pharm. **234**, 444 (1896),

[2]) Dies. Journ. [2] **118**, 314 (1928); **121**, 255 (1929); **136**, 205 (1933); **136**, 213 (1933); **139**, 293 (1934).

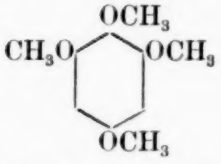

IV

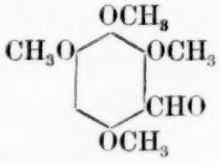

V


VI

Das Dioxydimethoxybenzol wurde durch Acetylchlorid in das Diacetylderivat (IV) übergeführt. Löst man diese Substanz in Nitrobenzol und läßt Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, so erfolgt Wanderung in den Benzolkern und es entsteht das Dioxydimethoxyacetobenzol (V). Die Verbindung läßt sich nach dem vor einigen Jahren von mir ausgearbeiteten Verfahren[1]) durch Erhitzen des in Chlorbenzol gelösten Äthers mittels Aluminiumchlorid entalkylieren. Das Acetotetroxybenzol (VI) stellt das erste Acetoderivat eines Tetroxybenzols dar, das in der Literatur beschrieben ist.

Aus dem Dioxydimethoxybenzol wurde mittels Dimethylsulfat das Tetramethoxybenzol (VII) gewonnen.


VII


VIII

Diese Verbindung konnte nach der modifizierten Gattermannschen Synthese mittels Zinkcyanid und Chlorwasserstoff in den Tetramethoxybenzaldehyd (VIII) übergeführt werden. Sowohl das Keton (V) wie der Aldehyd (VIII) haben zwei orthoständige Substituenten und boten so Gelegenheit zur erneuten Prüfung der Viktor Meyerschen Regel; fand ich doch schon vor einigen Jahren[2]), daß die 2,6-Dimethoxybenzoesäure entgegen jener Regel sehr leicht verestert wird. Das Keton liefert kein Hydrazon, indessen konnte vom Aldehyd leicht das Hydrazon dargestellt werden.

Experimenteller Teil

1-Aceto-2,5-dioxy-4,6-dimethoxybenzol

Das zur Darstellung nötige Dimethoxychinon wurde auf zwei Wegen dargestellt[3]) durch Oxydation von 1,3-Dimethyl-

[1]) Dies. Journ. [2] **115**, 139 (1927).
[2]) Dies. Journ. [2] **121**, 261 (1929).
[3]) Graebe u. Hess, Ann. Chem. **340**, 232 (1905).

pyrogallol und von Trimethylpyrogallol; hiervon ist die letztere die zweckmäßigere.

20 g Dimethylpyrogallol wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einem Literkolben mit Rückflußkühler auf einmal mit 100 ccm Salpetersäure D. 1,2 versetzt. Man erwärmt vorsichtig bis die äußerst heftige Reaktion einsetzt, entfernt dann die Flamme, und in etwa 1 Stunde ist die Reaktion beendet. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 4,5 g. Schmp. 249°.

Zur Darstellung von größeren Mengen Trimethylpyrogallol hat sich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen: 80 g Pyrogallol wurden in einem 3 Liter-Kolben mit Rückflußkühler in 100 ccm Wasser gelöst, die Luft durch Leuchtgas verdrängt. Durch einen Tropftrichter werden 400 ccm 20%ige Natronlauge zufließen gelassen, dann durch einen anderen Tropftrichter 67 ccm Dimethylsulfat. Nach kurzem Umschwenken setzt die Reaktion ein; wenn sie nachgelassen hat, fügt man nochmals 37 ccm Dimethylsulfat hinzu. Dann erwärmt man 2 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Hierauf fügt man eine Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser hinzu und erwärmt nochmals 2 Stunden lang. Man läßt über Nacht stehen, wobei das Reaktionsgemisch von Krystallen des Trimethylpyrogallols durchsetzt ist, die filtriert, mit Wasser gewaschen und auf Tonteller getrocknet werden. Ausbeute 61 g. 20 g Trimethylpyrogallol in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 100 ccm Salpetersäure Sdp. 1,2 wie beim Dimethylpyrogallol oxydiert, lieferten 9,5 g Dimethoxychinon. Zur Reduktion wurden 20 g Dimethoxychinon in eine Lösung von 40 g Natriumhydrosulfit in 200 ccm Wasser eingetragen und einige Miuuten lang erwärmt, wobei das Chinon sich vollständig löst. Dann kühlt man die Lösung ab, das Dioxy-dimethoxybenzol fällt aus, wird filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und auf Tonteller getrocknet. Ausbeute 14 g. Schmp. 158°.[1]) 20 g Dioxy-dimethoxybenzol wurde mit 40 ccm Acetylchlorid eine Stunde lang unter Rückfluß im Wasserbade erwärmt. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Aus Methylalkohol umkrystallisiert schmilzt es

[1]) Will, Ber. **21**, 609 (1888).

bei 123° wie von Hofmann[1]) angegeben. Zur Ausführung der Reaktion löst man 17,8 g Diacetyldioxy-dimethoxybenzol in 100 g trockenem Nitrobenzol, kühlt die Lösung durch Eiswasser und fügt im Laufe $^1/_2$ Stunde 11 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Quecksilberverschluß gegen die Außenluft abgeschlossen und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hiernach wird es auf viel Eis gegossen, mit konz. Salzsäure versetzt und $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann 3-mal mit Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden 2-mal mit je 100 ccm 7%iger Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Lösung unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert. Die ätherischen Auszüge derselben trocknet man mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen auf ein kleines Volumen und Umgießen in eine Schale beginnt das Produkt zu krystallisieren; man filtriert und trocknet auf Tonteller. Ausbeute 5 g. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt 2-mal aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

4,620 mg Subst.: 9,605 mg CO_2, 2,425 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_5$ Ber. C 56,60 H 5,66 Gef. C 56,66 H 5,83

Citronengelbe Nadeln vom Schmp. 162—163°[2]); leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, schwer löslich in heißem Ligroin. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Mit p-Nitrophenylhydrazin konnte kein Hydrazon daraus erhalten werden. Bei der Extraktion des Reaktionsproduktes mittels Äther blieb ein Produkt zurück (5,1 g), das filtriert und aus heißem Wasser umkystallisiert mit dem beschriebenen Keton identisch war.

Zur Verseifung wurden 3 g der Verbindung in 50 ccm wasserfreiem Chlorbenzol gelöst und mit 10 g gepulvertem

[1]) Hofmann, Ber. **8**, 67 (1875); **11**, 332 (1878).

[2]) Möglicherweise ist dieses Keton identisch mit der Verbindung vom gleichen Schmp. 162—163°, die Bargellini u. Bini (Chem. Zentralbl. **1911**, I, 392) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol mittels Aluminiumchlorid erhalten haben. Jedoch muß festgestellt werden, daß die Konstitution meiner Verbindung durch die Synthese sichergestellt ist, während bei der Verbindung von Bargellini u. Bini die Austrittsstellen der zwei Methylgruppen ganz unbestimmt sind.

Aluminiumchlorid am Rückflußkühler eine Stunde lang erwärmt. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, mit Salzsaure angesäuert, eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt und schließlich das Chlorbenzol durch $1^1/_2$-stündige Wasserdampfdestillation entfernt. Der Rückstand wurde noch heiß filtriert und die Lösung 3-mal mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet; nach dem Abdestillieren hinterblieb eine Substanz, die in wenig Wasser heiß gelöst und bei 0° krystallisieren gelassen wurde. Ausbeute 1,1 g.

4,395 mg Subst.: 8,455 mg CO_2, 1,785 mg H_2O.

$C_8H_8O_5$ Ber. C 52,17 H 4,34 Gef. C 52,42 H 4,51

Das 1-Aceto-2,4,5,6-tetroxybenzol bildet braungelbe Nadeln, die bei 243—244° schmelzen.

2,4,5,6-Tetramethoxybenzaldehyd

13 g Dimethoxy-dioxybenzol wurden in einer aus 22 g Natriumhydroxyd und 150 ccm Wasser bereiteten Natronlauge gelöst und mit 18 ccm Dimethylsulfat 10 Minuten lang unter Kühlung geschüttelt. Dann wurden nochmals 18 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und 7 Minuten lang geschüttelt. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang unter Rückfluß erwärmt und dies nach Zusatz von 12 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser wiederholt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther extrahiert, der Äther mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Substanz wurde destilliert und lieferte 9,2 g konstant bei 271° siedenden Tetramethyläther, wie von Will[1]) angegeben.

3 g Tetramethyläther wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und mit 6 g wasserfreiem Zinkcyanid[2]) versetzt. In die Lösung wurde 2 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei das Reaktionsprodukt sich als feste Masse ausscheidet. Dann wurde die überstehende Lösung abgegossen und 2-mal mit absolutem Äther ausgewaschen. Man fügt dann 100 ccm Wasser hinzu und erwärmt eine Viertelstunde lang zur Zerlegung des Iminoderivates. Die

[1]) A. a. O.

[2]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **145**, 315 (1936).

Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung 2-mal mit 100 ccm 40%-iger Bisulfitlösung ausgeschüttelt und diese mit Salzsäure angesäuert. Der ätherische Extrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließ eine Substanz die bald erstarrte. Ausbeute 1,2 g. Farblose Nadeln aus Ligroin, die bei 88—89° schmelzen.

4,530 mg Subst.: 9,721 mg CO_2, 2,508 mg H_2O.

$C_{11}H_{14}O_5$ Ber. C 58,46 H 6,18 Gef. C 58,52 H 6,15

p-Nitrophenylhydrazon

1 g Aldehyd wurde in 20 ccm 50%-iger Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (20 ccm, 50%-iger) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus und wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Rote Nadeln. Schmp. 178—179°.

4,305 mg Subst.: 0,455 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{17}H_{19}O_6N_3$ Ber. N 11,63 Gef. N 11,71

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Entmethylierungen und Entmethylenierungen

Von **P. Pfeiffer** und **W. Loewe**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 11. November 1936)

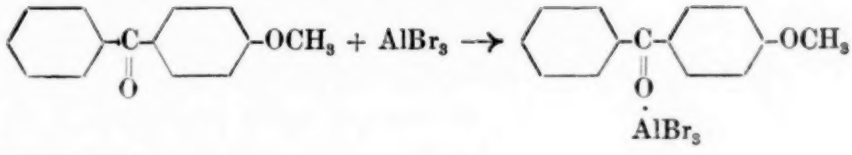
P. Pfeiffer und E. Haack[1]) haben vor einiger Zeit eingehend das Verhalten von Methoxykörpern gegen Aluminiumbromid studiert und dabei gefunden, daß unter bestimmten Bedingungen glatt Entmethylierung erfolgt.

Enthält der Methoxykörper keine Carbonylgruppen, so besteht der Vorgang der Entmethylierung einfach darin, daß sich zunächst 1 Mol. $AlBr_3$ an den Methoxylrest anlagert, worauf dann in zweiter Phase — beim Erwärmen in Benzollösung — Methylbromid abgespalten wird, so daß ein $AlBr_2$-Substitutionsprodukt entsteht, das sich leicht hydrolytisch aufspalten läßt:

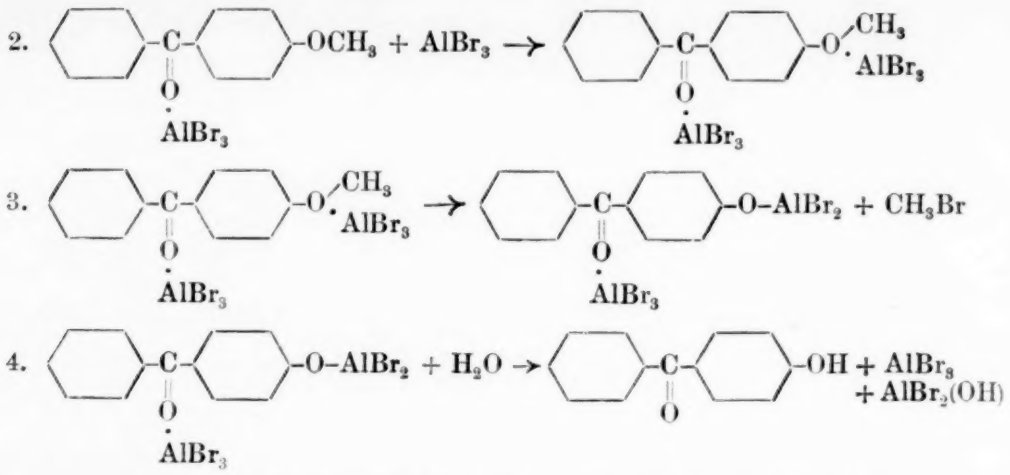
$$R{-}O{-}CH_3 + AlBr_3 \rightarrow R{-}O\overset{CH_3}{\underset{AlBr_3}{}} \rightarrow R{-}O{-}AlBr_2 + CH_3Br$$

$$R{-}O{-}AlBr_2 + H_2O \rightarrow R{-}OH + AlBr_2(OH).$$

Bei Methoxyketonen wird durch Aluminiumbromid zunächst die Carbonylgruppe abgesättigt, dann erfolgt Anlagerung eines zweiten $AlBr_3$-Moleküls an die Methoxylgruppe, und nun erst setzt beim Erwärmen die Methylbromid-Abspaltung ein, die zu einem Produkt $RO.AlBr_2$ führt:

1. 

[1]) Ann. Chem. **460**, 156 (1927).



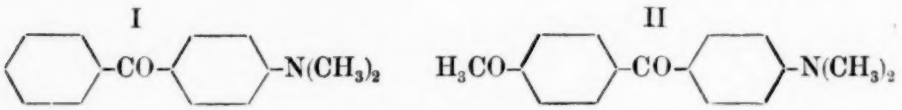
Die einzelnen aluminiumhaltigen Zwischenprodukte konnten isoliert und gut charakterisiert werden, so daß der Entmethylierungsvorgang in allen seinen Phasen aufgeklärt ist.

Fußend auf dieser Arbeit haben dann später Mosettig und Burger[1]) gezeigt, daß sich auch Methylenäther leicht mit Aluminiumbromid spalten lassen. Pfeiffer und Ochiai[2]) konnten diesen Befund bestätigen; auch fanden sie, daß Dimethylanilin durch Aluminiumbromid nicht angegriffen wird.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir zunächst zeigen, daß unter den von uns stets angewandten Bedingungen Methylaminogruppen ganz indifferent gegen Aluminiumbromid sind. Dann werden wir den Umfang und die Grenzen unseres Verfahrens zur Entmethylierung von Methoxykörpern beschreiben, und auch auf die Entmethylenierungen näher eingehen.

Verhalten der Methylaminogruppen gegen Aluminiumbromid

p-Dimethylaminobenzophenon (I) wird im Gegensatz zum p-Methoxybenzophenon von Aluminiumbromid im siedenden Benzol nicht angegriffen. Damit steht in bester Übereinstimmung, daß p-Methoxy-p'-dimethylamino-benzophenon (II)

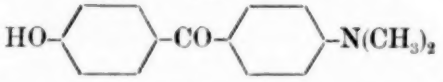


[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2988 (1930).

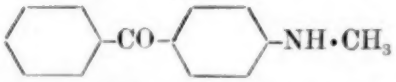
[2]) Dies. Journ. (2) **136**, 125 (1933).

bei der Einwirkung von Aluminiumbromid in einer Ausbeute von 96% in das p-Oxy-p'-dimethylaminobenzophenon (III) übergeht, indem auch hier die Dimethylaminogruppe unverändert bleibt.

III



IV



Auch das p-Monomethylaminobenzophenon (IV) vom Schmp. 111°, welches wir neu dargestellt haben, erwies sich als ganz indifferent gegen Aluminiumbromid. Bei einem Ansatz von 0,89 g Methylaminoketon wurden 0,88 g der Verbindung unverändert zurückerhalten.

Daß wir das Alkaloid Kaffein ebenfalls nicht mit Aluminiumbromid entmethylieren konnten, war nach alledem zu erwarten.

Wir haben also im Aluminiumbromid ein ausgezeichnetes Mittel an der Hand, um in einer Verbindung Methoxy- und Methylaminogruppen voneinander zu unterscheiden.

Der Grund für das Versagen des Aluminiumbromids bei den Methylaminogruppen ist darin zu suchen, daß diese eine weit geringere Tendenz zur Anlagerung von $AlBr_3$ besitzen als das Methoxyl. Eine primäre Anlagerung des Reagenzes an die umzuwandelnde Gruppe ist aber die Voraussetzung für das Eintreten der Ersatzreaktion.

Verhalten der Methoxy- und Methylendioxygruppe gegen Aluminiumbromid

Pfeiffer und Haack haben bereits folgendes festgestellt: Einfache aromatische Methoxykörper lassen sich leicht mit Aluminiumbromid entmethylieren. Untersucht wurden β-Naphtholmethyläther, p-Methoxybiphenyl und Hydrochinondimethyläther. Auch die gesättigten Methoxyketone wie p-Methoxyacetophenon, p-Methoxy-α-acetonaphthon und p, p'-Dimethoxybenzophenon bieten bei der Entmethylierung mit $AlBr_3$ keine Schwierigkeiten. Von den methoxylierten ungesättigten Ketonen verhalten sich p-Methoxybenzalaceton und p-Methoxybenzalacetophenon ganz normal; sie werden durch $AlBr_3$ glatt entmethyliert. Dagegen gibt Dianisalaceton nur geringe Ausbeuten an Entmethylierungsprodukt.

In Ergänzung hierzu fanden wir folgendes: Bei den Methoxyketonen ist es für den Verlauf der Entmethylierung und für die Ausbeuten an Entmethylierungsprodukten prinzipiell gleichgültig, ob sich Methoxyl und Carbonyl in o-, m- oder p-Stellung zueinander befinden. Beim o-Methoxybenzophenon betrug die Ausbeute an Oxyketon 96%, bei der m-Verbindung 88% und bei der p-Verbindung 95% d. Th. Glatt verlaufen auch die Entmethylierungen beim 2,4-Dimethoxybenzophenon und beim 4,4'-Dimethoxybenzophenon. Auch p-Äthoxybenzophenon konnte in einer Ausbeute von 80% entalkyliert werden.

Sehr glatt lassen sich auch p-Methoxybenzoesäure und p-Methoxyphenyl-essigsäure entmethylieren. p-Methoxyhydrozimtsäure wird hingegen in siedendem Benzol durch Aluminiumbromid nicht wesentlich angegriffen; in siedendem Toluol wurde eine Ausbeute an Oxysäure von 70% erhalten. Die Verlängerung der Kohlenstoffkette zwischen Benzolkern und Carboxyl hat also einen ungünstigen Einfluß. Das kommt besonders stark bei den Entmethylenierungen zum Ausdruck. Während die Entmethylenierung der Piperonylsäure (3,4-Methylendioxybenzosäure) noch zu 94% erfolgt, lassen sich bei der 3,4-Methylendioxyphenylessigsäure nur 62,5% an Dioxysäure isolieren. Die 3,4-Methylendioxy-hydrozimtsäure gibt mit Aluminiumbromid überhaupt keine faßbaren Mengen an Entmethylenierungsprodukt; das gleiche gilt für die Piperhydronsäure mit vier Methylengruppen zwischen Benzolkern und Carboxyl. Die längeren Kohlenstoffketten veranlassen offenbar weitgehende Reaktionsstörungen.

Daß sich auch methylendioxyhaltige Piperidide entmethylenieren lassen, zeigt das Piperidid der Piperonylsäure, das mit Aluminiumbromid in einer Ausbeute von allerdings nur 32,5% das Piperidid der Protocatechusäure gibt. Tetrahydropiperin mit einer Kette von vier Methylengruppen zwischen Benzolkern und Säureamidgruppe gibt ebenso wenig ein normales Entmethylenierungsprodukt wie die entsprechende Tetrahydropiperinsäure. Das ungesättigte Methylenkaffeesäurepiperidid gab ebenfalls kein positives Resultat.

Von Aldehyden wurde nur Piperonal erneut untersucht. Wir konnten in Ergänzung der Arbeit von Pfeiffer und Ochiai die Ausbeute an Protocatechualdehyd auf 66% steigern.

Daß, wie zu erwarten war, Diaryläther widerstandsfähig gegen Aluminiumbromid sind, zeigt als Beispiel der β-Naphthyl-phenyläther. Er wird von Aluminiumbromid in siedendem Benzol nicht angegriffen.

Zusammenfassend haben wir folgendes:

Für einfache aromatische Methoxykörper ist Aluminiumbromid in siedendem Benzol ein ganz ausgezeichnetes Entmethylierungsmittel. Ketogruppen, Aldehydgruppen und Carboxyle beeinflussen den Ablauf der Reaktion nicht wesentlich; nur muß man bei den Carbonylkörpern bei der Berechnung der notwendigen Aluminiumbromidmengen berücksichtigen, daß diese Gruppen $AlBr_3$ addieren, bzw., wie die Carboxylgruppe, mit $AlBr_3$ unter Substitution reagieren.

Schalten wir zwischen Benzolkern und Carbonyl eine Methylengruppe ein, so bleibt die Ausbeute an Entmethylierungsprodukt sehr gut; eine Kette von zwei Methylengruppen ist für die Entmethylierung von nachteiligem Einfluß. Bei einer Kette von 4 Methylengruppen konnte überhaupt kein normales Entmethylierungsprodukt gefaßt werden.

Bei ungesättigten aromatischen Methoxyketonen kann Aluminiumbromid in einfacheren Fällen (Vorhandensein einer Äthylenlücke) noch als gutes Entmethylierungsmittel angesprochen werden. Ist aber die Ketogruppe, wie im Dianisalaceton, beiderseits an Äthylenlücken gebunden, so ist die Ausbeute an Oxykörper nur noch minimal.

Die Entmethylenierungen mit Aluminiumbromid entsprechen weitgehend den Entmethylierungen, nur sind die Ausbeuten an freien Oxykörpern bei den Methylendioxyverbindungen im allgemeinen geringer als bei den Methoxyverbindungen.

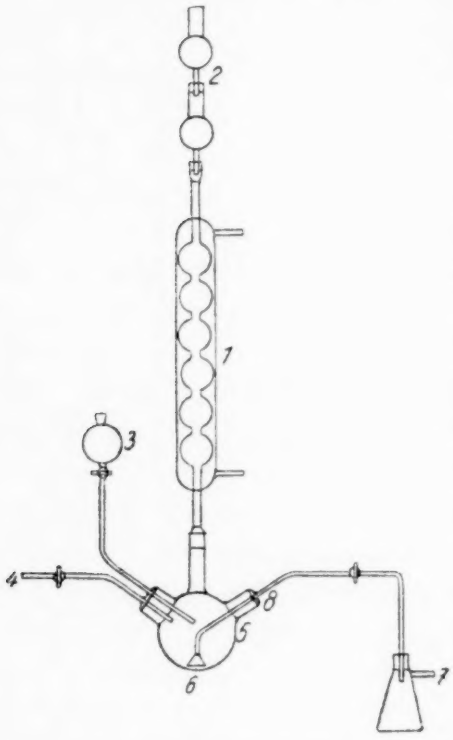
Versuchsteil

I. Versuchsanordnung[1])

Als Lösungsmittel benutzten wir fast stets thiophenfreies Benzol, welches bei empfindlichen Substanzen mit Aluminiumchlorid gereinigt wurde. Bei einfach gebauten Methyläthern wurde die Entmethylierung so vorgenommen, daß eine ab-

[1]) Die hier für die Entmethylierungen angegebene Versuchsanordnung gilt auch für die Entmethylenierungen.

gewogene Substanzmenge in einem mit Rückfluß versehenen, tubulierten Schliffkölbchen in Benzol gelöst und dann mit der notwendigen Menge Aluminiumbromid, gelöst in Benzol, versetzt wurde; dann wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Der Gehalt der Benzollösung an Aluminiumbromid wurde titrimetrisch bestimmt. Über die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte siehe die speziellen Angaben im Versuchsteil.



Bei empfindlichen Reaktionsgemischen wurde nebenstehende Apparatur angewendet. Sie wurde vor jedem Umsatz durch mehrstündiges Durchleiten von Luft oder Stickstoff (getrocknet mit P_2O_5) scharf getrocknet. Zu Beginn des eigentlichen Versuches wurde in den Kolben 5 eine abgewogene Menge $AlBr_3$ gebracht und Schliff 8 durch einen Schliffstopfen verschlossen. Dann wurde durch den Tropftrichter 3 Benzol hinzugegeben, das Aluminiumbromid in Lösung gebracht, und durch den gleichen Trichter tropfenweise die benzolische Lösung der zu entmethylierenden Substanz gegeben. Während der ganzen Zeit wurde durch Rohr 4 ein trockner Gasstrom geleitet. Sobald sich das feste Additionsprodukt gebildet hatte, wurde der Stopfen aus Schliff 8 entfernt, schnell die Nutsche 6 eingesetzt, die benzolische Schicht durch 7 hindurch abgesaugt, durch Trichter 3 frisches Benzol zum Waschen des Rückstandes in den Kolben gebracht, das Einleitungsrohr 4 geschlossen und der Kolben auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte fiel je nach der Art der angewandten Substanz verschieden aus.

Bei öligen Additionsprodukten und solchen, die fest an den Wänden saßen, wurde die benzolische Schicht nicht durch

die Nutsche 6 abgesaugt, sondern durch ein passendes, zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr. — Alle Schliffe wurden mit Graphit gedichtet.

II. Benzophenonderivate

1. Entmethylierung des 2-Methoxybenzophenons

Zur Darstellung des 2-Methoxybenzophenons wurde Salicylaldehyd methyliert, der Methyläther mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt und das entstandene 2-Methoxybenzhydrol mit Chromsäure zum Keton oxydiert. Farblose Krystallmasse vom Schmp. 36°[1]).

Entmethylierung: Man erhitzt 0,82 g Keton mit 3,1 g Aluminiumbromid und 27 ccm Benzol 4 Stunden lang am Rückfluß, versetzt mit Salzsäure, hebt die benzolische Schicht ab und äthert die wäßrige Schicht aus. Dann schüttelt man die vereinigten benzolischen und ätherischen Lösungen mit 2 n-Natronlauge aus, läßt den alkalischen Auszug in Salzsäure fließen und äthert wiederum aus. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Schicht ist das gesuchte 2-Oxybenzophenon. Ausbeute 0,74 g = 96% d. Th. Das ölige Oxyketon wurde zur Charakterisierung in sein Phenylhydrazon übergeführt. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 153,5°; in der Literatur ist als Schmp. 153° angegeben.

2. Entmethylierung des 3-Methoxybenzophenons

Zur Darstellung des 3-Methoxybenzophenons wurde m-Oxybenzosäure mit Dimethylsulfat methyliert[2]), die m-Methoxybenzoesäure mit Thionylchlorid in ihr Chlorid übergeführt[3]) und das Chlorid dann mit Benzol und $AlCl_3$ umgesetzt. Schmelzpunkt des Ketons 38°.

Entmethylierung: Man versetzt die Lösung von 2,6 g Aluminiumbromid in 20 ccm Benzol mit einer Lösung von 1 g Keton in 15 ccm Benzol und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang am Rückfluß. Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wie bei 1. Ausbeute an alkalilöslichem Rohprodukt vom Schmelz-

[1]) Vgl. hierzu R. Stoermer u. E. Friderici, Ber. **41**, 332 (1908).
[2]) P. Cohn, Monatsh. Chem. **17**, 109 (1898).
[3]) F. Ullmann u. J. Goldberg, Ber. **35**, 2814 (1902).

punkt 114—115,5° 0,83 g, also 88% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 116°.

3. Entmethylierung des 4-Methoxybenzophenons

Darstellung des Ketons aus Benzoylchlorid und Anisol nach Friedel-Crafts. Schmp. 61°.

Entmethylierung: Man fügt zu einer Lösung von 0,75 g Keton in 25 ccm Benzol eine Lösung von 2,85 g Aluminiumbromid in der gleichen Benzolmenge und erhitzt 4 Stunden am Rückflußkühler. Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wie unter 1. Schmelzpunkt des in wäßrigem Alkali löslichen rohen Oxyketons 133°; Ausbeute 0,67 g = 95% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin und aus verdünntem Methylalkohol: Farblose Blättchen vom Schmp. 134°. Der Mischschmelzpunkt mit p-Oxybenzophenon vom Schmp. 134° gab keine Depression.

4. Entäthylierung des 4-Äthoxybenzophenons

Die Darstellung des 4-Äthoxybenzophenons entspricht ganz der des Ketons 3. Reinigung des Rohproduktes durch Vakuumdestillation. Schmelzpunkt der reinen farblosen Verbindung 47°. Schmelzpunkt nach C. Torrès y Gonzalès 47—48°[1]).

Entäthylierung: Man versetzt eine Lösung von 0,86 g Keton in 36 ccm Benzol mit 3 g Aluminiumbromid und erhitzt 4 Stunden am Rückfluß. Aufarbeiten wie bei 1. Nach einmaligem Umkrystallisieren des rohen, alkalilöslichen Reaktionsproduktes aus verdünntem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 133°. Der Mischschmelzpunkt unserer Verbindung mit p-Oxybenzophenon zeigte keine Depression.

5. Entmethylierung des 2,4-Dimethoxybenzophenons

Darstellung des Ketons aus Resorcindimethyläther und Benzoylchlorid nach Friedel-Crafts[2]). Farblose Krystalle vom Schmp. 82°.

Entmethylierung: Man versetzt eine Lösung von 0,9 g Keton in 15 ccm Benzol mit einer Lösung von 3,5 g Aluminium-

[1]) Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 1591 (1925).
[2]) H. Kauffmann, Ann. Chem. **344**, 46 (1905).

bromid in 30 ccm Benzol. Die Mischung trübt sich sofort, wird dann aber unter Abscheidung eines schwach gelb-rot gefärbten Öls schnell wieder klar. Nach 4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird wie unter 1. aufgearbeitet, Ausbeute an alkalilöslichem Rohprodukt vom Schmp. 139—142° 0,78 g = 98% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt des Oxyketons bei 143° (Literaturangabe 144°).

6. Entmethylierung des 4,4'-Dimethoxybenzophenons

Zweckmäßige Darstellung des Ketons aus Anisoylchlorid und Anisol nach Friedel-Crafts[1]). Farblose Krystalle vom Schmp. 143°.

Entmethylierung: Man gibt zu einer Lösung von 0,9 g Keton in 45 ccm Benzol eine Lösung von 3,5 g Aluminiumbromid in 30 ccm Benzol. Nach kurzer Zeit fällt die Molekülverbindung von Keton und Aluminiumbromid als schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Man sangt nach 10 Minuten die Mutterlauge ab, wäscht den Rückstand mit 20 ccm Benzol und erhitzt ihn 4 Stunden lang mit 30 ccm Benzol am Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute an alkalilöslichem, krystallinem Reaktionsprodukt 0,7 g, also etwa 96% d. Th. Schmp. 211—213°. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Wasser lag der Schmelzpunkt des analysenreinen Entmethylierungsproduktes bei 213 bis 214°. In der Literatur ist als maximaler Schmelzpunkt des 4,4'-Dioxybenzophenons 210° angegeben.

5,170 mg Subst.: 13,755 mg CO_2, 2,240 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}O_3$ Ber. C 72,87 H 4,71 Gef. C 72,56 H 4,84

7. Versuch zur Entmethylierung des 4-Monomethylaminobenzophenons

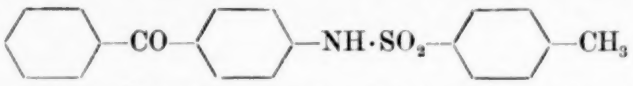
Zur Darstellung des Methylaminobenzophenons wird Phthalanil mit Benzolchlorid und Chlorzink in das Phthalsäurederivat des p-Aminobenzophenons übergeführt[2]), dieses mit alkoholi-

---

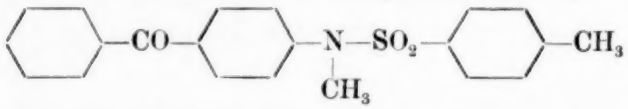
[1]) H. Schnackenberg u. R. Scholl, Ber. **36**, 654 (1903).

[2]) O. Döbner, Ann. Chem. **210**, 267 (1881).

schem Kali zum p-Aminobenzophenon verseift und das Aminobenzophenon dann mit p-Toluolsulfochlorid in das Sulfamid



verwandelt. Die Überführung des Sulfamids in die Verbindung



geschieht zweckmäßig folgendermaßen: Das Sulfamid wird in Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Dimethylsulfat versetzt und in der Siedehitze tropfenweise 50%ige Kalilauge zugegeben. Dann wird der Alkohol weitgehend abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und mit heißer verdünnter Kalilauge gewaschen. Aus Methylalkohol, dann aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 119°. 1 g des methylierten Sulfamids wird nun in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung gelinde auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten vorsichtig mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Beim Neutralisieren mit wäßrigem Ammoniak fällt das bisher noch unbekannte 4-Monomethylaminobenzophenon aus. Gelbe Nadeln vom Schmp. 111°; gut löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

5,059 mg Subst.: 14,725 mg CO_2, 2,840 mg H_2O. — 0,033 g Subst.: 1,92 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{14}H_{13}ON$	Ber. C 79,62	H 6,21	N 6,63
	Gef. „ 79,37	„ 6,28	„ 6,60

Entmethylierungsversuch: Eine Lösung von 0,89 g Keton und 3,4 g Aluminiumbromid in 70 ccm Benzol wurde $4^1/_2$ Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann wurde mit so viel Natronlauge versetzt, daß das primär ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung ging. Die benzolische Schicht wurde abgehoben und die alkalische Schicht ausgeäthert. Die vereinigten Auszüge wurden weitgehend eingedampft, mit Ligroin versetzt und zur Krystallisation stehen gelassen. Es schieden sich so 0,88 g an unverändertem Methylaminoketon vom Schmp. 111° aus. Eine Mischprobe gab keine Depression. Es hatte also keine Entmethylierung stattgefunden.

8. Versuch zur Entmethylierung des p-Dimethylamino-benzophenons

Darstellung des Ketons aus Benzanilid und Dimethylanilin[1]). Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 91°.

Eine Lösung von 0,77 g Keton und 2,8 g Aluminiumbromid in 45 ccm Benzol wurde 4 Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Es entstand zunächst ein roter Niederschlag, der sich zu einem tief-rotbraunen Öl zusammenballte, wobei die anfangs rote Lösung immer hellfarbiger wurde. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, stark alkalisch gemacht, die benzolische Schicht abgehoben und das Benzol abgedampft. Es hinterblieben 0,6 g an reinem Ausgangsprodukt vom Schmp. 91°.

9. Entmethylierung des p-Methoxy-p-dimethylaminobenzophenons

Darstellung des Ketons aus Anisanilid und Dimethylanilin[2]). Schmelzpunkt des Ketons 133°.

Entmethylierung: Man gibt zur Lösung von 1 g Keton in 20 ccm Benzol eine Lösung von 3,1 g Aluminiumbromid in 25 ccm Benzol und kocht 4 Stunden lang am Rückfluß. Aus der zunächst roten Lösung scheidet sich bald ein rotes Öl ab, welches allmählich in eine zähe Masse übergeht, während die Lösung hellgelb wird. Die benzolische Schicht wird abgegossen und der zähe Rückstand mit 2 n-Natronlauge versetzt. Dann wird filtriert und das braune Filtrat ganz schwach mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich so das rohe p-Oxy-p'-dimethylaminobenzophenon in einer Ausbeute von 0,9 g = 96% d. Th. aus. Schmp. 198°. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Hellbräunliche Blättchen vom Schmp. 200°. In der Literatur ist als Schmelzpunkt 199—200° angegeben.

III. Methoxylierte Säuren und Säureamide

1. Entmethylierung der p-Methoxy-benzoesäure (Anissäure)

Man löst 0,79 g über Phosphorpentoxyd getrocknete Anissäure in der Wärme in 35 ccm Benzol, gibt eine Lösung von

[1]) D.R.P. 41751. [2]) D.R.P. 295495.

4,9 g Aluminiumbromid in 30 ccm Benzol hinzu und erhitzt $4^1/_2$ Stunden am Rückfluß zum Sieden. Dann zersetzt man mit starker Salzsäure, schüttelt die ätherische Lösung mit 2 n-Natronlauge aus, säuert den alkalischen Auszug wieder an und äthert nochmals aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben farblose Krystalle vom Schmp. 205—207° (Ausbeute 0,73 g). Schmelzpunkt der farblosen Krystalle, die aus roher p-Oxybenzoesäure bestehen, 205–207°. Beim Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 210°. Ein Gemisch des Entmethylierungsprodukts mit reiner p-Oxybenzoesäure vom Schmp. 212° zeigte keine Depression.

2. Entmethylierung der p-Methoxyphenylessigsäure

Darstellung der Säure über Nitro-, Amino- und Oxyphenylessigsäure[1]). Farblose Krystalle vom Schmp. 85°.

Entmethylierung: Eine Lösung von 0,58 g Säure in 10 ccm Benzol wird mit einer Lösung von 3,75 g Aluminiumbromid in 30 ccm Benzol versetzt und das Gemisch 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei der Anissäure. Ergebnis: 0,54 g rohe p-Oxyphenylessigsäure, die nach dem Umkrystallisieren ans Benzol den Schmp. 145—148° zeigte. Schmelzpunktsangabe in der Literatur 148°; Mischschmelzpunkt: keine Depression.

3. Entmethylierung der p-Methoxyhydrozimtsäure

Darstellung der p-Methoxyhydrozimtsäure durch Reduktion der p-Methoxyzimtsäure mit Natriumamalgam[2]), Schmp. 103°. Als eine Lösung von 3,84 g Aluminiumbromid in 30 ccm Benzol mit einer Lösung von 0,65 g der Methoxysäure in 40 ccm Benzol versetzt und das Gemisch 4 Stunden zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Reaktion ein. Es wurde beim Aufarbeiten das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Zur Entmethylierung wird eine Lösung von 4,0 g Aluminiumbromid in 45 ccm Toluol mit einer Lösung von 0,67 g Säure in 60 ccm Toluol versetzt und das Reaktionsgemisch 4 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt; hierbei entsteht

[1]) W. Borsche, Ber. **42**, 3596 (1909); Organic. Syntheses, Coll. Vol. I (New York **1932**) 44.

[2]) G. Barger u. G. St. Walpole, Journ. chem. Soc., London **95**, 1723 (1909).

eine klare, bräunlich-grün gefärbte Lösung. Nach dem Erkalten wird wie üblich aufgearbeitet. 0,48 g Rohprodukt (72 % d. Th.) vom Schmp. 111—121°. Zweimal aus Toluol umkrystallisiert: Farblose, federartige Krystalle vom Schmp. 127 bis 129°. In der Literatur ist als Schmelzpunkt der p-Hydrocumarsäure 128—130° angegeben.

4. Entmethylenierung der 3,4-Methylendioxybenzoesäure (Piperonylsäure)

Darstellung der Piperonylsäure siehe beim Piperidid der Säure.

Man läßt zu einer Lösung von 0,4 g Piperonylsäure in 90 ccm siedendem Benzol eine Lösung von 2,9 g Aluminiumbromid in 23 ccm Benzol fließen und erhitzt das Gemisch, in welchem sich ein farbloser Niederschlag bildet, $4^1/_2$ Stunden lang zum Sieden; dann arbeitet man wie üblich auf. Ausbeute an roher Protocatechusäure vom Schmp. 188—190° 0,35 g = 94 % d. Th. Aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 195—196°, die mit Protocatechusäure vom Schmp. 196° keine Depression geben.

5. Entmethylenierung der 3,4-Methylendioxyphenylessigsäure

Zur Darstellung der Säure wird Piperonal mit Hippursäure in das entsprechende Azlacton übergeführt (Schmp. 195 bis 196°), das Azlacton in die Piperonylbrenztraubensäure verwandelt und die Brenztraubensäure mit Wasserstoffsuperoxyd zur gewünschten Säure oxydiert[1]). Schmelzpunkt der in langen, farblosen Nadeln krystallisierenden Methylendioxyphenylessigsäure 127—128°.

Zur Entmethylenierung versetzt man eine Lösung von 0,55 g Säure in 30 ccm Benzol mit einer Lösung von 2,3 g Aluminiumbromid in 20 ccm Benzol. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, von dem die Lösung abgesaugt wird. Der Kolbenrückstand wird mit 20 ccm Benzol gewaschen und 5 Min. lang benzolfeucht auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Er-

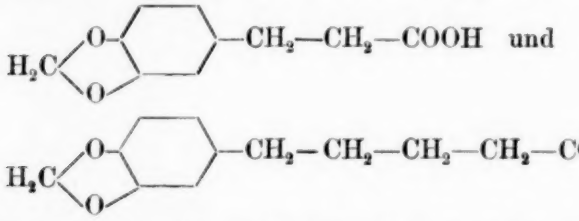
[1]) W. Kropp u. H. Decker, Ber. **42**, 1184 (1909); B. G. Buck u. W. H. Perkin, Journ. chem. Soc., London **125**, 1680 (1924); F. Mauthner, Ann. Chem. **370**, 375 (1909).

kalten wird mit nicht zu viel starker Salzsäure zersetzt und das Ganze ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterläßt beim Verdunsten in einer Ausbeute von 0,32 g (62,5 % d. Th.) ein grau-braunes, zu Krystallen erstarrendes Öl. Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Eisessig + Benzol. Farblose Blättchen vom Schmp. 128°. In der Literatur ist als Schmelzpunkt der Dioxyphenylessigsäure 127° angegeben. Die wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes gibt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung.

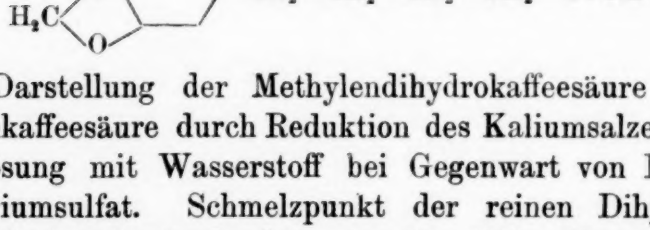
4,599 mg Subst.: 9,575 mg CO_2, 2,000 mg H_2O.

$C_8H_8O_4$ Ber. C 57,12 H 4,80 Gef. C 56,78 H 4,86

6. Versuch zur Spaltung der Methylendihydrokaffeesäure und der Piperhydronsäure



und



a) Darstellung der Methylendihydrokaffeesäure aus der Methylenkaffeesäure durch Reduktion des Kaliumsalzes in wäßriger Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium und Bariumsulfat. Schmelzpunkt der reinen Dihydrosäure 84,5—85° (Angabe in der Literatur 84—85°). Konz. Schwefelsäure gibt zunächst nur eine schwache Halochromie; die Lösung färbt sich aber schnell kirschrot. — Beim Behandeln der Methylendihydrokaffeesäure mit Aluminiumbromid findet keine glatte Entmethylenierung statt. Die gesuchte Säure entsteht nur in minimaler Menge; es tritt weitgehende Zersetzung ein.

b) Darstellung der Piperhydronsäure siehe beim zugehörigen Piperidid. Die Einwirkung von Aluminiumbromid auf diese Säure führt zu weitgehender Zersetzung.

7. Entmethylenierung des Piperidids der 3,4-Methylendioxybenzoesäure (Piperonylsäure)

Darstellung der Piperonylsäure in Analogie zu dem Verfahren von Kostanecki und Tambor[1]) zur Gewinnung der

[1]) Ber. **39**, 4022 (1906).

Veratrumsäure. Man gibt zu einer Lösung von Kaliumhypobromit, bereitet durch Eintragen von 20 g Brom in gekühlte Kalilauge (28 g KOH in 200 ccm Wasser), 20 g Piperonal und erhitzt unter kräftigem Umrühren 1 Stunde zum Sieden. Nach dem Erkalten wird der unveränderte Aldehyd abfiltriert, etwas Bisulfit zugefügt und mit Salzsäure die Piperonylsäure ausgefällt. Umkrystallisieren aus Alkohol. Farblose Krystalle vom Schmp. 227°. — Darstellung des Piperidids aus dem Chlorid der Piperonylsäure (erhalten mit reinstem Thionylchlorid) mit Piperidin. Zweimaliges Destillieren des rohen Piperidids im Vakuum; Siedepunkt = 227—229° bei 14 mm; Schmelzpunkt der farblosen Krystalle 50° (Literaturangabe 45°).

Entmethylenierung: Die Lösung von 0,82 g Piperidid in 20 ccm Benzol wird mit 3 g Aluminiumbromid in 35 ccm Benzol versetzt. Es bildet sich zunächst ein gelblicher Niederschlag, dann setzt sich an der Wandung des Kolbens ein orangeroter Schleim ab. Nach einer Viertelstunde wird die Lösung abgesaugt, der Rückstand mit 20 ccm Benzol gewaschen und dann mit 40 ccm Benzol 4 Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Die Benzolschicht wird abgesaugt, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und das Ganze ausgeäthert. Aus der salzsauren Schicht krystallisieren 0,25 g einer farblosen Verbindung aus, die bei 186—186,5° schmilzt, alkali- und carbonatlöslich ist und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gibt. Nach Eigenschaften und Analyse liegt hier das gesuchte Piperidid der Protocatechusäure vor, die in einer Ausbeute von 32,5% entstanden ist. Synthetisch hergestelltes Protocatechusäurepiperidid[1]) schmolz bei 187,5°; eine Mischprobe mit dem Abbauprodukt gab keine Depression.

6,624 mg Subst.: 0,348 ccm N (22,5°, 748,5 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N$ Ber. N 6,04 Gef. N 5,98

8. Spaltungsversuche mit Methylenkaffeesäure-piperidid, Tetrahydropiperin und Piperin

a) Zur Darstellung des Methylenkaffeesäure-piperidids setzt man das mit reinstem Thionylchlorid erhaltene

[1]) E. Fischer, Ber. **41**, 2881 (1908); F. Francis u. M. Nierenstein, Ann. Chem. **382**, 202 (1911).

Chlorid der Säure mit einer ätherischen Lösung von Piperidin um. Farblose Krystalle vom Schmp. 80°. Es gelang nicht, eine Entmethylenierung des Piperidids mit Aluminiumbromid zu erreichen. Es finden Umsetzungen und Kondensationen komplizierter Art statt.

b) Darstellung des rohen Tetrahydropiperins durch Reduktion des Piperins in alkoholischer salzsaurer Lösung mit Platin als Katalysator. Zur Reinigung wird das rohe Hydroprodukt in alkoholischer Lösung mit Alkali verseift und die entstandene Tetrahydropiperinsäure (Piperhydronsäure) aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 96° schmelzen. Dann wird die reine Piperhydronsäure mit Thionylchlorid in ihr Chlorid und dieses mit Piperidin in das Piperidid der Reihe übergeführt. Das so gereinigte Tetrahydropiperin bildet strahlige, schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 44—46°; in der Literatur wird die Verbindung als Öl von unangenehmem basischem Geruch beschrieben. Die Halochromie des Tetrahydropiperins ist sehr gering; sie konnte durch eine nochmalige katalytische Reduktion nicht ganz zum Verschwinden gebracht werden.

Die Einwirkung von Aluminiumbromid auf die Benzollösung des Tetrahydropiperins verlief sehr kompliziert; ein normales Entmethylenierungsprodukt konnte nicht gefaßt werden.

c) Das angewandte Piperin, dargestellt aus Pfeffer, bildete schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 128°. Die Entmethylenierung mit Aluminiumbromid gelang nicht.

IV. Verbindungen verschiedener Art

1. Versuch zur Entmethylierung von Kaffein

Zu einer Lösung von 4 g Aluminiumbromid in 25 ccm Benzol wurde eine Lösung von 0,57 g Kaffein in 50 ccm Benzol gegeben; es trat sofort eine milchig weiße Trübung auf. Dann wurde 4 Stunden am Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die benzolische Schicht abgehoben, getrocknet und eingedampft. Die saure wäßrige Schicht wurde sodaalkalisch gemacht, zur Trockne verdampft und der Rückstand fein pulverisiert und im Soxhlet

mit Benzol ausgezogen. Nach dem Abdampfen der vereinigten benzolischen Lösungen hinterblieb unverändertes Kaffein vom Schmp. 232,5°; Ausbeute 0,52 g (Schmelzpunkt des angewandten Kaffeins 233°).

2. Versuch zur Spaltung des Hydrohydrastinins

Das durch Reduktion des salzsauren Hydrastinins erhaltene salzsaure Hydrohydrastinin bildete farblose, strahlige Krystalle vom Schmp. 62°. — Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, das Hydrohydrastinin mit Aluminiumbromid zu entmethylenieren.

3. Entmethylierung des Papaverins

Man gibt zu einer Lösung von 2,5 g Aluminiumbromid in 20 ccm Benzol 0,81 g Papaverin in 40 ccm Benzol. Es entsteht sofort ein farbloser Niederschlag. Die benzolische Schicht wird abgesaugt, der Rückstand mit 10 ccm Benzol gewaschen und mit 25 ccm Benzol 4 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Eis und verdünnte Schwefelsäure zugegeben und das Ganze 10 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird der Niederschlag abgesaugt, mit Methylalkohol auf dem Wasserbad erwärmt und der Rückstand abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Eindampfen im Vakuum bei Zimmertemperatur ein krystallinisches Sulfat aus, dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung gibt. Ausbeute 0,86 g. Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich, in heißem Methylalkohol gut löslich. Die Analysen beziehen sich auf Umsatzprodukte zweier verschiedener Versuche.

3,070, 3,328 mg Subst.: 1,550, 1,780 mg AgJ (Zeiselbest.).

$C_{17}H_{15}O_4N$, H_2SO_4 Ber. für 1 CH_3 3,79 Gef. 3,22, 3,42

4. Entmethylenierung von Piperonal

Eine Lösung von 3,5 g Aluminiumbromid in Benzol wird mit einer Benzollösung von 0,65 g Piperonal versetzt, worauf sich in kurzer Zeit ein reichlicher Niederschlag bildet. Die benzolische Schicht wird vom Niederschlag abgesaugt, der Rückstand mit Benzol gewaschen und dann mit Benzol am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung

erhält man 0,92 g = 48,5% Protocatechualdehyd, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 148—149° schmilzt. In der Literatur ist als Schmp. 153° angegeben. Eine Mischprobe ergab keine Depression.

5. Entmethylierung von 2,4-Dinitro-α-naphtholmethyläther

Der Dinitronaphtholmethyläther wird zweckmäßig aus 2,4-Dinitro-α-naphthol über die entsprechende Chlorverbindung dargestellt. Grün-gelbe Nadeln vom Schmp. 97°. — Zur Entmethylierung versetzt man 0,76 g des Methyläthers in 32 ccm Benzol mit 2,1 g Aluminiumbromid. Es bildet sich ein tiefroter Niederschlag. Nachdem das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang am Rückfluß gekocht worden ist, wird mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdunsten der benzol-ätherischen Lösung hinterbleibt ein fester Rückstand, der mehrfach mit siedendem Wasser ausgezogen wird. Aus der wäßrigen Lösung scheiden sich allmählich Krystalle vom Schmp. 138° ab, die aus 2,4-Dinitro-α-naphthol bestehen. Die Ausbeute ist sehr gering, da starke Verharzung eintritt.

6. Versuch zur Aufspaltung des β-Naphthyl-phenyläthers

Der angewandte Äther bildete farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 45°. Als 0,8 g des Äthers in Benzollösung mit 1,4 g Aluminiumbromid zum Sieden erhitzt wurden ($4^1/_2$ Stunden lang), trat keine Aufspaltung ein. Es konnte kein alkalilösliches Produkt isoliert werden. An unverändertem Äther wurden 0,6 g zurückerhalten.

Bonn, Chemisches Institut, im November 1936.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Technischen Hochschule Brünn

Zur Acidität von Tannenmoder-Nitrohumin

Von **Karl Kürschner**

Mitbearbeitet von **Fritz Schindler**

(Eingegangen am 28. November 1936)

Für das Fichten-Nitrolignin ist eine Nitrogruppe je Baueinheit kennzeichnend. Auf diese Nitrogruppe ist der gesamte Stickstoffgehalt des Fichten-Nitrolignins zurückzuführen. Durch rechnerische Gegenüberstellung a) des Prozentsatzes an Stickstoff, b) der Titrationsergebnisse jodometrischer Säuremessung nach Kolthoff, läßt sich ein Carboxyl je Nitrogruppe und somit je Einheit des Fichten-Nitrolignins nachweisen[1]). — Schon früher zeigten wir auf anderem Wege, nämlich c) durch die analytische Untersuchung der Silbersalze von Fichten-Nitrolignin und von acetyliertem Fichten-Nitrolignin[2]), daß die beiden Verbindungen charakteristische NO_2-Gruppe stöchiometrisch einem einzigen Carboxyl der Nitrolignin-Einheit entspreche. — Da somit durch zwei ganz verschiedene Arbeitsweisen dasselbe Ergebnis erzielt worden war, konnte man damit einen wichtigen Befund Kürschners für die Konstitution des Fichten-Nitrolignins als gesichert ansehen.

Das Nitroderivat aus Tannenmoder — hergestellt durch die übliche alkoholische Nitrierung entsprechend extrahierten Tannenmoders — zeigt nach unseren früheren Untersuchungen eine hervorstechende Ähnlichkeit mit dem Fichten-Nitrolignin. Zusammensetzung, Aussehen und Verhalten gegenüber Lösungsmitteln (z. B. die auffallende Unlöslichkeit in Äther) deuten

[1]) Dies. Journ. (2) **145**, 18—23 (1936).

[2]) Vgl. K. Kürschner u. H. Peikert, Technologie und Chemie der Papier- und Zellstoff-Fabrikation **31**, 75 (1934).

auf weitgehende Analogie beider Nitrokörper. Es überraschte uns daher, bei der Aciditätsermittlung dieses Tannenmoder-Nitroderivats (nach dem Kolthoffschen Säuremessungsverfahren) einen deutlichen Hinweis darauf zu erhalten, daß die Vermoderung von Tannenholz zu einem humussäureartigen Körper führt. Wir müssen daher bei unseren Betrachtungen folgerichtig von einem Tannenmoder-Nitrohumin sprechen.

Der uns zur Verfügung stehende Tannenmoder wurde durch Sieben von gröberen Verunreinigungen befreit und mittels Alkohol-Benzol (1:1) extrahiert. Wir setzten die Extraktion so lange fort, als im Extraktionsmittel noch gelöste Stoffe festzustellen waren. Hierauf wurde getrocknet und mit unserem Nitriergemisch [1 VT. HNO_3 (1,4) + 4 VT. Alkohol] am Rückflußkühler nitriert. Nach 2-stündiger Kochung wurde der nunmehr beim Abkühlen der Aufschlußlösung mikrokrystallin ausfallende Anteil des Nitroprodukts abfiltriert, sehr gut mit kaltem, dann mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet: Fraktion I. Durch mäßigen Wasserzusatz zum Filtrat fällten wir nun eine bestimmte Menge des gelösten Tannenmoder-Nitrohumins aus, wuschen gleichfalls sehr sorgfältig und trockneten: Fraktion II. Das Filtrat von Fraktion II, welches den Rest an alkoholisch gelöstem Nitroprodukt enthielt, wurde mit überschüssigem Wasser versetzt, filtriert, gereinigt und getrocknet: Fraktion III. — Ganz analog erfolgte die Nitrierung des Tannenmoders in methylalkoholischer Lösung und die nachfolgende Fraktionierung aus dem Aufschlußgemisch. Die analytischen Daten dieser Anteile[1]) waren folgende (vgl. Tab. I).

Zur jodometrischen Säurebestimmung wurde wie früher jeweils 0,1 g Nitrokörper in 25 ccm 90%igem Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt, 10 ccm 10%ige Kaliumjodid-, 5 ccm 3%ige Kaliumjodat- und 5 ccm Stärkelösung zugefügt und nach Zusatz eines Überschusses von einigen Kubikzentimetern n/10-Natriumthiosulfatlösung 30 Minuten stehen gelassen. Ganz ähnlich setzten wir den Leerversuch an. Die Differenz der beim Rücktitrieren

[1]) In Analogie zu früheren Abkürzungen bedeutet Ta = Tannen-, M = Moder-, N = Nitro-, H = Humin, (Ae) = in äthylalkoholischer Lösung nitriert, (M) = in methylalkoholischer Lösung nitriert.

Tabelle I

Nr.	Fraktion	% C	% H	% N	% NO_2 → % N[a]	% OCH_3	% Ag im entspr. Ag-Salz	p_H[b]
1	TaMNH(Ae) I	51,10	4,64	4,95	14,94	4,54	16,10	17,71	3,9
2	TaMNH(Ae) II	50,66	4,51	5,01	14,70	4,47	15,96	18,51	4,1? [c]
3	TaMNH(Ae) III	50,72	4,71	4,88	14,45	4,39	16,16	16,99	3,9
4	TaMNH(M) I	49,30	4,73	3,90			20,14		3,9
5	TaMNH(M) II	49,16	4,80	3,69			20,35		3,4? [d]
6	TaMNH(M) III	49,45	4,68	3,84			20,26		4,0

[a]) Im Sinne unserer Betrachtungen zogen wir, soweit tunlich, nicht den Gesamt-Stickstoffgehalt, sondern den aus der NO_2-Menge ermittelbaren Prozentsatz N zu unseren späteren Berechnungen heran.

[b]) Die Bestimmung geschah in den zur jodometrischen Säuremessung verwendeten Lösungen.

[c]) Diese Zahl ist offenbar zu hoch, was auf mangelnde Löslichkeit infolge Repolymerisation zurückzuführen ist. — Aus demselben Grund ist der nach der Kolthoffschen jodometrischen Methode erhaltene Wert (s. Tab. II) zu gering.

[d]) Wie später hervorgehoben wird, entspricht dieser extrem sauren Fraktion auch ein auffallend hoher Wert nach Kolthoff (s. Tab. II).

verbrauchten ccm n/10-Jodkalijodlösung zwischen eigentlichem und Leerversuch gibt den Säurewert. Trotz der tiefbraunen Lösungen ist der Farbenumschlag deutlich[1]). Die so ermittelte Acidität beträgt in den einzelnen Fraktionen:

Tabelle II

Nr.	g	Fraktion	Durchschnittlicher Verbrauch an ccm n/10-J-Lösung
1	0,1	TaMNH(Ae) I	1,68
2	0,1	TaMNH(Ae) II	1,13 (?)
3	0,1	TaMNH(Ae) III	1,56
4	0,1	TaMNH(M) I	1,47
5	0,1	TaMNH(M) II	2,13 (?)
6	0,1	TaMNH(M) III	1,51

[1]) Bei manchen Nitrohuminsäuren, z. B. aus Casselerbraun, ist die alkoholische Lösung derart dunkel gefärbt, daß der Endpunkt nur mit Hilfe künstlicher Beleuchtung hinter dem Titrationskolben und einer Vergleichslösung zuverlässig festgestellt werden kann.

Wenn wir a) aus dem leicht ermittelbaren Prozentsatz an NO_2 im Tannenmoder-Nitrohumin auf die Gewichtsmenge des durch NO_2 substituierten Wasserstoffs schließen, b) aus dem durch Titration nach Kolthoff ebenso einfach analytisch feststellbaren Gehalt des Tannenmoder-Nitrohumins an COOH die Gewichtsmenge des durch Carboxyl substituierten Wasserstoffs berechnen, so verhalten sich diese Zahlen sehr genau wie 2:1. Einen weiteren Beweis für dieses Zahlenverhältnis liefert c) die Gegenüberstellung der Prozente NO_2 und des Silbergehalts der Ag-Salze der einzelnen Tannenmoder-Nitrohumin-Fraktionen.

Die Baueinheit des Tannenmoder-Nitroderivats verfügt also über zwei Nitrogruppen. Gleiches hatten wir (in bisher noch unveröffentlichten Untersuchungen) bei Nitrohuminsäuren verschiedener Sorten von Casselerbraun gefunden. Während aber in der Baueinheit der von uns untersuchten Nitrohuminsäuren 3 Carboxyle anwesend sind, entspricht den beiden Nitrogruppen der Einheit des Tannenmoder-Nitrohumins nur eine einzige Carboxylgruppe. Bei dem eminent bakteriellen, aeroben, oxydativen Vorgang der Vermoderung[1]), müssen wir diesen Mangel an Carboxyl auf Abspaltung von Kohlensäure aus COOH durch die Enzyme der Kleinlebewesen zurückführen[2]). Gegen die Annahme lactonartiger Bindung spricht deutlich die Darstellungsart und Analyse der Silbersalze von Tannenmoder-Nitrohumin-Fraktionen. Diese letztere Untersuchung bestätigte auch — wie schon erwähnt — die überraschenden Ergebnisse des Kolthoffschen Säuremessungsverfahrens. Leider konnten wir mangels an Ausgangsgut nicht in allen Fällen die Analyse der Silbersalze vornehmen.

Die sehr einfache Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses von NO_2 : COOH sei an Hand eines Beispiels kurz erörtert.

a) TaMNH(Ae) I besitzt einen NO_2-Gehalt von 14,94%. Die Gewichtsmenge des durch NO_2 substituierten Wasserstoffs beträgt daher $\frac{14{,}94}{46}$% des Gewichts von TaMNH(Ae) I.

---

[1]) K. Kürschner, Braunkohlen- und Brikettindustrie **18**, 799—801, 819—821, 846—848, 863—866 (1925).

[2]) Felix Ehrlich, Ztschr. Ver. Rübenzucker-Ind. **1905**, 539—567.

b) 0,1 g TaMNH(Ae) I verbrauchten 1,68 ccm n/10-Jodlösung; dies entspricht 1,68 ccm n/10-H^+-Lösung (= 7,560 mg COOH oder 7,56 % COOH). Die Gewichtsmenge des durch COOH substituierten Wasserstoffs beträgt daher $\frac{7,56}{45}$ % des TaMNH(Ae) I Gesamtgewichts.

c) Das Silbersalz von TaMNH(Ae) I weist 17,71 % Ag auf. Die Gewichtsmenge des durch Silber ersetzten Wasserstoffs beträgt daher $\frac{17,71}{108}$ % des Gewichts von TaMNH(Ae) I.

Es verhält sich demnach das Gewicht des durch NO_2 substituierten Wasserstoffs zu dem durch COOH ersetzten, wenn wir die Ergebnisse der jodometrischen Säuretitration nach Kolthoff zum Vergleich heranziehen, wie $\frac{14,94}{46} : \frac{7,56}{45}$ (gleich ungefähr 2:1); oder, wenn der Silbergehalt des entsprechenden Ag-Salzes als Vergleichszahl benutzt wird, wie $\frac{14,94}{46} : \frac{17,71}{108}$ (gleich ungefähr 2 : 1).

Nehmen wir nun die aus dem analytisch und stöchiometrisch fest verankerten NO_2-Wert berechenbare Gewichtsmenge an substituiertem Wasserstoff als theoretisch gesichertes Innenglied der Proportion (NO_2-Gruppe):(COOH-Gruppe) $= a:x$ mit $a = 2,00$ an, so zeigt die nachfolgende Zusammenstellung, daß sich dann sehr genau für das Außenglied (den durch COOH ersetzten Wasserstoff) die Zahl 1,0 berechnen läßt. Es entspricht also in der Tat, was schon früher hervorgehoben wurde, eine Carboxylgruppe zwei Nitrogruppen der Tannenmoder-Nitrohumin-Baueinheit.

Tabelle III

Nr.	Fraktion	Anzahl der durch NO_2 ersetzten H-Atome	Anzahl durch COOH ersetzter H-Atome	
			aus dem Ag-Gehalt des Silbersalzes ermittelt	aus der Titration nach Kolthoff ermittelt
1	TaMNH(Ae) I	2,00	1,01	1,04
2	TaMNH(Ae) II	2,00	1,08	0,71(?)
3	TaMNH(Ae) III	2,00	1,05	1,00
4	TaMNH(M) I	2,00	—	1,05
5	TaMNH(M) II	2,00	—	1,62(?)
6	TaMNH(M) III	2,00	—	1,10

Nur die Fraktionen Nr. 2 und 5 weisen erhebliche Streuung auf. Um die hier sogar in den Durchschnittswerten des Jod-

verbrauchs auftretende Abweichung zu klären, wurden nochmalige genaue Bestimmungen durchgeführt, die jedoch fast die gleichen Zahlen ergaben. Nr. 2 lieferte als neuen Durchschnittswert des Jodverbrauchs 1,13 ccm n/10-J, Nr. 5 wies einen Durchschnittsverbrauch von 2,19 ccm n/10-J auf. Während der abweichende Wert von Nr. 2, wie erwähnt, durch die schlechten Löslichkeitsverhältnisse dieser Fraktion hervorgerufen wurde, konnte noch nicht ermittelt werden, worauf das Ergebnis von Nr. 5 zurückzuführen ist. Aber auch wenn man diese stark streuenden Zahlen zur Errechnung des Gesamtdurchschnitts mit heranzieht, so erhält man eine relativ geringe Abweichung vom theoretisch erforderlichen Wert, nämlich 107,3 % der theoretischen COOH-Menge. Ohne Mitverwendung der Zahlen von Nr. 2 und 5 ist der Durchschnittswert noch bedeutend besser. Er beträgt dann, wie leicht berechnet werden kann, **104,7** % des theoretisch bedingten COOH-Wertes.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie des Moskauer Chemisch-Technischen Mendelejew-Institutes

Die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid und Borsäure

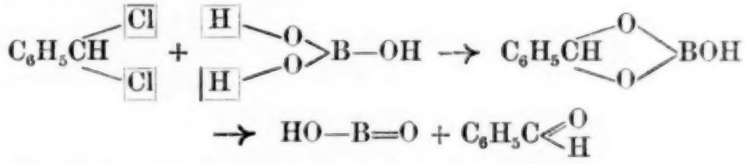
Von **J. Makaroff-Semliansky** und **S. Prokin**

Unter Mitwirkung der Studenten **W. Iwanowa** und **B. Iwanow**

(Eingegangen am 30. November 1936)

Wir wollen nicht all die zahlreichen Methoden der Darstellung von Benzaldehyd, die in der Literatur verzeichnet sind, aufführen. Wir weisen nur darauf hin, daß Benzaldehyd mit guter Ausbeute aus Benzalchlorid und Schwefelsäure gewonnen werden kann[1]). Wir unsererseits haben festgestellt, daß 1 Mol Benzalchlorid mit 1,2 Mol Borsäure auf 130—160° erhitzt, HCl abscheidet und mit etwa 85% Ausbeute Benzaldehyd bildet.

Wir vermuten, daß die Reaktion nach einer der nachfolgenden Formeln verläuft.



Es wäre auch möglich, daß der sich bildende Ester durch Wasser verseift würde unter Bildung von Benzaldehyd neben Metabor- und Tetraborsäure.

Am leichtesten könnte die Reaktion auf folgende Art erklärt werden. Bei der Erwärmung von Borsäure scheidet sich Wasser ab:

---

[1]) Oppenheim, Ber. **2**, 213 (1869); Frdl. Bd. IV, S. 143—145; Enz. Ullmann, Bd. II, S. 301—302.

bei 107°: $H_3BO_3 \longrightarrow H_2O + HO{-}BO$;

bei 140°: $4\,HO{-}B{=}O \longrightarrow B_4O_7H_2 + H_2O$

Das hierbei gebildete Wasser verseift dann das Benzalchlorid:

$$C_6H_5CH\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + HOH \longrightarrow 2\,HCl + C_6H_5C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

Gegen diese Erklärung der Reaktion spricht aber die Tatsache, daß Benzylchlorid, unter denselben Bedingungen mit H_3BO_3 behandelt, nicht reagiert, sondern unverändert bleibt, während aus der Literatur bekannt ist, daß Benzylchlorid mit Wasser leicht verseift wird unter Bildung von HCl und Benzylalkohol.

Alle unsere Versuche, den Borsäureester des Benzaldehyds zu fassen, der nach dem Typus des Benzaldiacetats gebildet werden könnte, sind ohne Erfolg geblieben. Wahrscheinlich ist dieser außerordentlich unbeständig und zerfällt in Metaborsäure und Benzaldehyd (vgl. Experimentellen Teil).

Wir haben festgestellt, daß Benzaldehyd nicht nur aus reinem Benzalchlorid, sondern auch aus der Mischung von Chloriden, die bei der Chlorierung von Toluol bei hoher Temperatur entsteht, erhalten wird. Das in der Mischung enthaltene Benzylchlorid reagiert nicht mit H_3BO_3, sondern bleibt unverändert.

Der auf diese Weise erhaltene Benzaldehyd kann sowohl in der Anilinfarbenindustrie wie auch für die Zubereitung von plastischen Massen Verwendung finden.

Es ist ein Vorteil dieser Methode, daß neben Benzaldehyd reiner Chlorwasserstoff erhalten wird. Die Borsäure kann ohne Verluste regeneriert werden.

Experimenteller Teil

Benzaldehyd aus Benzalchlorid und Borsäure

Das Benzalchlorid stellten wir aus Benzaldehyd und PCl_5 nach Henle[1]) her.

In einen Rundkolben von 400 ccm Inhalt werden 161 g Benzalchlorid vom Sdp. 206—208° und 74 g Borsäure gegeben.

[1]) Henle, Anleitung für das organisch-chemische Praktikum S. 86 (1927).

Der Kolben wird mit einem 70 cm langen Luftkühler versehen, der oben mit 2 Drechselflaschen versehen ist, von denen die erste verkehrt geschaltet ist, damit die in der zweiten enthaltene konz. Schwefelsäure nicht in das Kühlrohr zurücksteigen kann. Das während der Reaktion ausgeschiedene HCl wird durch Wasser absorbiert.

Die Reaktionsmischung wird in einem Metallbade erwärmt; bei 130° schwillt die Masse auf und es beginnt eine reichliche Abscheidung von HCl; am Ende der Reaktion steigert man die Temperatur auf 160°. Die Reaktion dauert 4 Stunden. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Benzaldehyd mittels Toluols ausgeschieden und, auf die gewöhnliche Weise mittels der Bisulfitverbindung gereinigt, getrocknet. Die Ausbeute beträgt 90 g, das sind 85% d. Th.

Gewinnung von Benzaldehyd aus einer Chloridmischung[1])

Durch siedendes Toluol wurde ein trockner Strom Chlor solange durchgeleitet, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit 195° betrug. Die Chlorierung dauert etwa 6 Stunden. Nach dem Abkühlen wird das Chloridgemisch mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Die Fraktion, die bei 96,5—102° unter 5 mm Druck destillierte, wurde gesondert gesammelt.

161 g dieser Fraktion wurden in einem Rundkolben von 400 cm Inhalt abgewogen und mit 74 g Borsäure genau so erhitzt, wie vorstehend beschrieben.

Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde 4-mal mit Äther durchgearbeitet. Der Ätherextrakt wurde mit 40%iger Bisulfitlösung durchgeschüttelt, das Produkt auf einem Büchnertrichter gesammelt und einigemal mit Äther gewaschen. Ausbeute 60 g reiner Benzaldehyd.

Die Ätherlösungen wurden einige Male mit 20%iger Sodalösung behandelt und dann über geglühtem Sulfat getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 30 g Benzylchlorid vom Sdp. 179°.

[1]) Apparat für Gewinnung von Benzalchlorid, beschrieben bei Gattermann, Die Praxis d. org. Chem. 22. Aufl. S. 95.

Aus der angesäuerten Sodalösung schied Benzoesäure aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 121° schmolz.

Die Ausbeute an Benzaldehyd, auf Benzalchlorid berechnet, betrug 89% d. Th.

Reaktion zwischen Benzylchlorid und Borsäure

Das Erhitzen des Benzylchlorids mit Borsäure wurde in demselben Apparate, der zur Gewinnung von Benzaldehyd diente, durchgeführt. Auf 57 g Benzylchlorid, Sdp. 179—182°, wurden 25 g Borsäure genommen. Es wurde während 6 Stdn. auf 130—180° erhitzt. Die abgekühlte Mischung wurde einige Male mit Äther extrahiert.

Der Äther hinterließ nach dem Trocknen über geglühtem Sulfat 52 g einer beweglichen Flüssigkeit, die zwischen 179° bis 182° destillierte; es war unverändertes Benzylchlorid.

Reaktion zwischen Borsäure und Benzaldehyd

Ein Würtzkolben, der eine Mischung von 53 g Benzaldehyd und 15 g Borsäure enthielt und mit einem Liebig-Kühler verbunden war, wurde im Metallbade bei 130—140° und bei 60—70 mm Enddruck erhitzt. Die Borsäure ging nach und nach in Lösung, in die Vorlage destillierten Wasser und Benzaldehyd.

Nachdem die letzten Tropfen Benzaldehyd übergegangen waren, wurde die im Kolben verbliebene krystallinische glasähnliche Masse im Vakuum abgekühlt und analysiert. Es war ein Gemisch von Meta- und Tetraborsäure.

Zusammenfassung

Durch Erhitzen mit Borsäure auf 130—160° kann man in einem Gemische von Benzyl-, Benzal- und Benzotri-chlorid Benzylchlorid von Benzal- und Benzotri-chlorid trennen.

Benzalchlorid geht dabei mit guter Ausbeute in Benzaldehyd über, während die Borsäure vollständig regeneriert wird.

Diese Methode kann als technische Methode zur Darstellung von Benzaldehyd dienen; sie fordert im Vergleich zu andern Methoden keine große Apparatur.

Der bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoff kann als Salzsäure nutzbar gemacht werden.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

Über einige Derivate des N-Methyl-carbostyrils

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 14. Dezember 1936)

Gelegentlich einer Untersuchung (a. a. O.) war es notwendig, das 1-Methyl-3,4-dioxycarbostyril darzustellen. Dieses beschreiben Friedländer und Müller[1]) als eine Substanz, die sich beim Erhitzen auf 200° zersetzt, ohne zu schmelzen. Sie hatten diesen Körper bei der Reduktion des 1-Methyl-3-nitroso-4-oxycarbostyrils gewonnen. Nur sehr unreine Produkte zersetzen sich bei 200°, deshalb wurde ein anderer Weg zu seiner Darstellung eingeschlagen.

In der Voraussetzung, daß beim Kuppeln des 1-Methyl-4-oxycarbostyrils mit einem diazotierten Amin die Azo-Gruppe in die 3-Stellung eingreift, mußte die reduktive Spaltung des Azofarbstoffs ein Spaltprodukt geben, bei dem der Ersatz der Amino-Gruppe durch Hydroxyl das gewünschte 3,4-Dioxycarbostyril lieferte.

Von den zahlreichen Möglichkeiten der Synthese des 1-Methyl-4-oxycarbostyrils[1])[2]) führte ein Weg zum Ziel, der durch die Synthese von P. Baumgarten und W. Kärgel[3]) gegeben ist, wonach das 1-Methyl-4-oxycarbostyril auf schnellste Weise zu erhalten ist. Diese Synthese besteht darin, daß substituierte Malonester mit Anilin oder verschieden substituiertem Anilin einige Stunden erhitzt werden. Mit Anilin selbst und unsubstituiertem Malonester läßt sich die Synthese, die zum 2,4-Dioxychinolin führen sollte, nach den Angaben der Ver-

[1]) Ber. **20**, 2015 (1887).
[2]) D.R.P. 287803 Frdl. XII, 153.
[3]) Ber. **60**, 832 (1927).

fasser nicht durchführen. Es wurde gefunden, daß N-Methylanilin und Malonester bereits brauchbare Ergebnisse liefern. Es entstand noch ein zweites, anscheinend einheitliches Produkt, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht abtrennen ließ. Das so gewonnene 1-Methyl-4-oxycarbostyril wurde dann mit diazotiertem m-Nitranilin alkalisch gekuppelt. Durch sauere Spaltung des gelben Azofarbstoffes erhält man direkt das gewünschte 1-Methyl-3,4-dioxycarbostyril, indem die Amino-Gruppe des ursprünglich bei der Reduktion entstandenen 1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyrils infolge der hydrolysierenden Wirkung der Salzsäure durch Hydroxyl ersetzt wird. Bei der Spaltung des Azofarbstoffes in alkalischer Lösung erhält man das 1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyril. Es ist gegen Luftsauerstoff empfindlich, weshalb es als sein N-Acetylderivat charakterisiert wurde.

Wurde die Diazoverbindung des Aminokörpers reduziert und das vermutliche Hydrazin mit Kupfersulfatlösung[1]) verkocht, so resultierte eine schön krystallisierte Substanz, die sich als das 1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-hydrazon-(3) erwies.

Eine Bestätigung fand dieses Ergebnis dadurch, daß das Hydrazon sich mit Natriumalkoholat[2]) unter Stickstoff-Entwicklung zersetzen ließ und 1-Methyl-4-oxycarbostyril entstand.

Beschreibung der Versuche

Synthese des 1-Methyl-4-oxycarbostyrils

5,35 g frisch destilliertes N-Methylanilin werden mit 8 g Malonester in einem auf 300° erhitzten Metallbad 2 Stunden sieden gelassen, worauf beim Abkühlen ein gelber Krystallbrei entsteht. Mit salzsaurem Alkohol aufgekocht, bleibt ein Teil ungelöst, während das 1-Methyl-4-oxycarbostyril in Lösung geht. Nach dem Einengen wird der ausfallende Niederschlag noch 2-mal aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 264,5°.

0,0166 g Subst.: 1,15 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{10}H_9O_2N$ Ber. N 8,00 Gef. N 8,03

---

[1]) Besthorn u. Bywank, Ber. **31**, 796 (1898).

[2]) Wolf, Ber. **44**, 276 (1911).

1-Methyl-3-(m-nitrobenzolazo)-4-oxy-carbostyril[1])

9,2 g m-Nitranilin werden in 20 ccm heißem Wasser und 14 ccm Salzsäure gelöst, dann bei 0° mit 23,5 ccm Nitritlösung 1:5 (entsprechend 4,7 g Natriumnitrit) diazotiert und zu einer gekühlten Lösung von 11,7 g 1-Methyl-4-oxycarbostyril in 100 ccm Wasser und 80 ccm 10%iger Natronlauge gegossen, wobei sofort ein hellroter Brei des Farbstoffes entsteht. Bevor noch die ganze Diazoniumlösung eingetragen ist, schlägt die Farbe nach Gelb um, so daß noch 80 ccm Lauge zugesetzt werden. Nach etwa 1-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Farbbrei mit Wasser aufgerührt, ein wenig erwärmt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Schließlich wird abgesaugt und aus Essigsäure umkrystallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmp. 210—211°.

Zur Analyse wird bei 150° getrocknet.

0,0385 g Subst.: 0,0838 g CO_2, 0,0119 g H_2O. — 4,995 mg Subst.: 0,774 ccm N (23°, 742 mm). — 0,1768 g Subst.: 0,1227 g AgJ.

$C_{16}H_{12}O_4N_4$	Ber.	C 59,3	H 3,7	N 17,3	CH_3 4,6
	Gef.	„ 59,3	„ 3,9	„ 17,4	„ 4,6

Sauere Spaltung des Azofarbstoffes: 1-Methyl-3,4-dioxycarbostyril

In einem Liter Salzsäure (2:1) werden 100 g Zinnsalz aufgelöst und die Lösung fast zum Sieden erhitzt. Dann werden portionsweise 30 g Farbstoff unter Rühren zugesetzt, wobei rasch Entfärbung eintritt. Beim Abkühlen fällt ein voluminöser Niederschlag von haarfeinen, farblosen Nadeln aus. Aus Salzsäure, Alkohol und schließlich aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt das 1-Methyl-3,4-dioxycarbostyril bei 234—235° u. Zers.

0,0260 g Subst.: 0,0601 g CO_2, 0,0101 g H_2O. — 0,0291 g Subst.: 2,00 ccm N (23°, 732 mm).

$C_{10}H_9O_3N$	Ber.	C 62,8	H 4,7	N 7,3
	Gef.	„ 63,0	„ 4,9	„ 7,5

Diacetylderivat. 4 g Substanz werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure

[1]) Chem. Zentralbl. **1933**, I, 4048.

hinzugefügt. Die Reaktion kommt bereits in der Kälte in Gang. Ein Teil des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird abdunsten gelassen, worauf das Acetylprodukt ausfällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das 1-Methyl-3,4-diacetoxycarbostyril bei 185—186°.

0,0996 g Subst.: 0,2226 g CO_2, 0,0406 g H_2O. — 0,0288 g Subst.: 1,36 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{14}H_{13}O_5N$	Ber.	C 61,2	H 4,7	N 5,1
	Gef.	„ 61,0	„ 4,6	„ 5,3

Das Acetylprodukt wird durch kalte verdünnte Lauge wieder verseift. Beim Ansäuern fällt das 1-Methyl-3,4-dioxycarbostyril vom Schmp. 234° aus.

Alkalische Spaltung des Azofarbstoffes: 1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyril

4,5 g Farbstoff werden mit etwa 80 ccm Wasser und einigen Tropfen Kalilauge bis knapp zum Sieden erhitzt. Dann wird portionsweise festes Natriumhyposulfit eingestreut, wobei das Gemisch aufschäumt und der Farbstoff nach und nach in Lösung geht. Ein weißer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit bildet, wird mit einigen Tropfen Lauge wieder in Lösung gebracht. Nach beendeter Reaktion ist eine braune Lösung vorhanden, aus der beim Neutralisieren in lichten Flocken 2,5 g 1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyril ausfallen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 253°. Stickstoffbestimmung des Rohproduktes:

0,0195 g Subst.: 2,46 ccm N (24°, 737 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$	Ber.	N 14,7	Gef. N 14,1

Der Stickstoffwert liegt zu tief. Richtige Werte lieferte aber die Acetylverbindung.

Bei der Acetylierung wird ebenso verfahren, wie beim 1-Methyl-2,4-dioxy-carbostyril angegeben. Das Acetylderivat löst sich leicht in kalter Lauge und wird durch verdünnte Säure unverändert ausgefällt. Das 1-Methyl-3-acetamino-4-oxycarbostyril bildet feine lange Nadeln, die bei 196° schmelzen.

0,0265 g Subst.: 0,0604 g CO_2, 0,0112 g H_2O. — 0,0326 g Subst.: 3,63 ccm N (27,5°, 736 mm).

$C_{12}H_{12}O_3N_2$	Ber.	C 62,2	H 5,2	N 12,1
	Gef.	„ 62,2	„ 5,3	„ 12,2

1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-hydrazon-(3)

2,5 g rohes Amin werden in einer Mischung von 25 ccm Wasser und 1,3 ccm Schwefelsäure gelöst und gut gekühlt. Unterhalb 0° werden nun 1,25 g Kaliumnitrit (1:5) tropfenweise zugesetzt. Bei jedem Tropfen Nitrit entsteht ein Niederschlag. In die Aufschlämmung des Diazoproduktes wird eine Lösung von 3,3 g Zinnsalz in 5 ccm Salzsäure unter gutem Rühren eingegossen, wobei ein dicker Krystallbrei entsteht. Der abgesaugte Niederschlag wird in wenig Wasser (50 ccm) aufgeschlämmt, mit Lauge neutralisiert und filtriert. Der Rückstand wird mit der 4-fachen Menge heißen Wassers übergossen und unter Sieden 10%ige Kupfersulfatlösung zutropfen gelassen, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich blaugrün gefärbt ist. Verbraucht werden etwa 80 ccm Lösung. Nach dem Abkühlen wird der von der grünen Flüssigkeit getrennte Bodensatz mit 150 ccm Wasser ausgekocht und vom Kupferoxydul in der Hitze abfiltriert. Im Filtrat fallen prächtige Krystalle aus, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert bei 166—167° schmelzen.

0,0230 g Subst.: 4,32 ccm N (26°, 737 mm).

$C_{10}H_9O_2N_3$ Ber. N 20,7 Gef. N 20,8

Zersetzung des Hydrazons zum 1-Methyl-4-oxycarbostyril

0,6 g Hydrazon und 40 ccm absoluter Alkohol werden mit einer Natriumalkoholatlösung (0,07 g Natrium in 10 ccm Alkohol) versetzt und schwach erwärmt. Es tritt sofort lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein und das Hydrazon geht nach und nach in Lösung, die sich erst gelb, dann braun und schließlich undurchsichtig schwarz färbt. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wird das Erhitzen bis zum Sieden gesteigert, dann weitgehend eingedampft, schwach angesäuert, mit Alkohol wieder etwas verdünnt, worauf sich die schwarze Verunreinigung abfiltrieren läßt. Im Filtrat fällt schließlich 1-Methyl-4-oxycarbostyril aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol den Schmp. 264° zeigt.

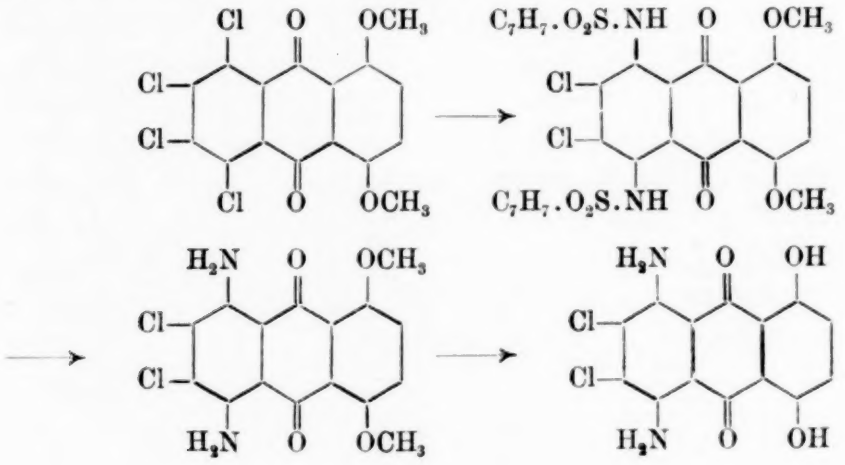
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

Über Aminoanthrachinonfarbstoffe, die sich vom Tetrachlorchinizarin ableiten

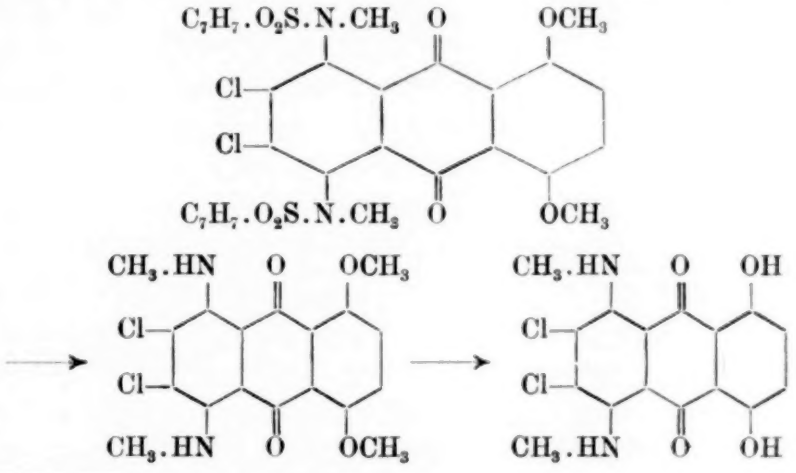
Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 14. Dezember 1936)

In einer vorhergehenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die α-ständigen Chloratome des 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarins leicht gegen basische Reste ausgetauscht werden. Beim Austausch gegen Amino-Gruppen wurde der eindeutige Weg über die p-Toluolsulfamid-Methode gewählt. Mit dem 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin selbst wurden keine Ergebnisse erzielt, weshalb sein Dimethyläther mit p-Toluolsulfamid zum 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichlor-anthrachinon umgesetzt wurde. Durch Verseifen des Sulfamido-Körpers mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-6,7-dichlor-anthrachinon. Beim Verseifen der beiden Methoxyl-Gruppen resultiert schließlich das 5,8-Diamino-6,7-dichlor-chinizarin.



Vor kurzem wurden im F. P. 780030[1]) N-substituierte Aminoanthrachinonfarbstoffe beschrieben, die man dadurch erhält, daß man auf Leuko-1,4-diaminoanthrachinone primäre Amine einwirken läßt und erforderlichenfalls oxydiert. Z. B. entsteht aus Leuko-1,4-diamino-5,8-dioxy-anthrachinon und Methylamin nach dem Oxydieren 1,4-Dimonomethylamino-5,8-dioxy-anthrachinon. Nach den Angaben des E.P.316989[2]) gelangt man zur gleichen Verbindung aus Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon und Methylamin und anschließender Oxydation mit Nitrobenzol. Den Dimethyläther dieses Farbstoffes und ihn selbst erhält man ebenfalls aus dem in einer früheren Mitteilung[3]) beschriebenen 1,4-Dimethoxy-5,8-dichlor-anthrachinon durch Umsatz mit N-Methyl-p-toluolsulfamid und Abspaltung der Sulfosäurereste im entstandenen 1,4-Dimethoxy-5,8-di-(N-methyl-p-toluolsulfamido)-anthrachinon. Der resultierende 5,8-Bis-methylamino-chinizarin-dimethyläther liefert schließlich beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure 5,8-Bis-methylamino-chinizarin. In fast quantitativer Ausbeute gelangt man zum gleichen Körper durch Methylieren des 5,8-Di-p-toluolsulfamido-chinizarindimethyläthers[3]) mit p-Toluolsulfosäuremethylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Zu ganz analogen Verbindungen kommt man, wenn das oben erwähnte 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichlor-



[1]) Chem. Zentralbl. **1935**, II, 2451.

[2]) Chem. Zentralbl. **1929**, II, 2829, F. P. 673484; Chem. Zentralbl. **1930**, II, 2696.

[3]) Dies. Journ. **130**, 92 (1931).

anthrachinon in gleicher Weise am Stickstoff methyliert und über den 5,8-Bis-methylamino-6,7-dichlor-chinizarindimethyläther zum Chinizarin verseift.

Beschreibung der Versuche

1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichlor-anthrachinon

19 g 1,4-Dimethoxy-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon werden mit 24 g p-Toluolsulfamid und 10,8 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat verrieben und mit 120 ccm destilliertem Nitrobenzol und 0,6 g Kupferacetat im Ölbad auf 200—210° erhitzt. Nach 4 Stunden wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit wenig Alkohol verrieben, um noch anhaftendes Nitrobenzol zu entfernen, abermals filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus Dichlorbenzol braunrote Krystalle, die unter Zersetzung bei 255° schmelzen. Die Ausbeute an rohem Toluolsulfamidoderivat beträgt 82% d. Th. Es löst sich in konz. Schwefelsäure unter Verseifung zum Diamino-dichlor-dimethoxy-anthrachinon mit blauer Farbe. In Lauge löslich mit braunstichig-gelber Farbe.

0,0431 g Subst.: 1,57 ccm N (22°, 730 mm). — 0,2387 g Subst.: 0,1599 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{24}O_8N_2Cl_2S_2$ Ber. N 4,15 S 9,48 Gef. N 4,05 S 9,20

1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-6,7-dichlor-anthrachinon

10 g Toluolsulfamidoderivat werden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die blaue Lösung läßt man $^3/_4$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt sodann in Wasser und filtriert. Das ausgeschiedene Diamino-dichlor-dimethoxy-anthrachinon wird mit Wasser gründlich ausgewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute beträgt 99% d. Th. Zur Analyse wird das Produkt aus Eisessig umkrystallisiert, in dem es mit blauer Farbe leicht löslich ist. Schwarzviolette Nadeln mit intensiv rotbraunem Oberflächenglanz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau. Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa 290°.

0,0375 g Subst.: 2,55 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2Cl_2$ Ber. N 7,63 Gef. N 7,60

5,8-Diamino-6,7-dichlor-chinizarin

5 g 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-6,7-dichlor-anthrachinon werden in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst und im Ölbad 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die zuerst blaue Lösung färbt sich nach einiger Zeit rotviolett. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser aus und filtriert vom violetten Niederschlag ab. Das Chinizarin ist gut löslich in heißem Nitrobenzol und krystallisiert daraus in glänzenden braunvioletten Krystallen. Das 5,8-Diamino-6,7-dichlor-chinizarin zersetzt sich bei 285°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettstichig-blauer Farbe, die auf Zusatz von Borsäure grünstichig-blau wird. In alkoholischer Lauge löslich mit blauer Farbe. In Eisessig schwer löslich mit blauvioletter Farbe, in der Kälte mit blauer Farbe.

5,264 mg Subst.: 9,614 mg CO_2, 1,143 mg H_2O. — 0,0353 g Subst.: 2,59 ccm N (23°, 738 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2Cl_2$	Ber.	C 49,60	H 2,36	N 8,25
	Gef.	„ 49,81	„ 2,41	„ 8,21

5,8-Bis-methylamino-chinizarindimethyläther

Durch Verseifen von 1 g 5,8-Di-(N-methyl-p-toluolsulfamido)-chinizarindimethyläther mit 5 g konz. Schwefelsäure. Die intensiv blaue Lösung wird nach $^3/_4$-stündigem Stehen in Wasser gegossen. Man schüttelt mit Chloroform aus, läßt die blaue Lösung abdunsten und krystallisiert aus Eisessig um. Glänzende rotviolette Krystalle. Das 1,4-Dimethoxy-5,8-dimonomethylamino-anthrachinon löst sich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure mit blauer Farbe, die Salzsäurelösung geht auf Zusatz von Wasser in hellrot über. Schmelzpunkt u. Zers. bei 300°.

0,0274 g Subst.: 2,11 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$	Ber.	N 8,56	Gef. N 8,61

5,8-Bis-methylamino-chinizarin

Beim Erhitzen von 1 g 1,4-Dimethoxy-5,8-dimonomethylamino-anthrachinon mit 1 g Borsäure in 5 g konz. Schwefelsäure durch 2 Stunden auf 120°. Die anfangs blaue Lösung geht in rotviolett über. Es wird in Wasser gegossen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Aus der blaugrünen Lösung scheiden sich glänzende, rotviolette Krystalle aus. Schmelzpunkt über 310°. Konz. Schwefelsäure löst blauviolett, auf Zusatz von Borsäure blau mit brauner Fluorescenz.

[1]) Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen bei 238°. N. Fodor, Diss. Prag 1935.

5,297 mg Subst.: 12,495 mg CO_2, 2,220 mg H_2O. — 2,82 mg Subst.: 0,232 ccm N (26°, 760 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$	Ber.	C 64,42	H 4,69	N 9,4
	Gef.	„ 64,32	„ 4,67	„ 9,5

5,8-Di-(N-methyl-p-toluolsulfamido)-6,7-dichlor-chinizarindimethyläther

Läßt man auf 2,5 g 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichlor-anthrachinon 1,8 g p-Toluolsulfosäuremethylester in 25 ccm o-Dichlorbenzol unter Zusatz von 1 g Kaliumcarbonat 3 Stunden bei 170—180° einwirken, so erhält man 1,9 g am N-methyliertes Produkt. Aus Eisessig gelbe Krystalle vom Zersetzungspunkt 245°.

0,0275 g Subst.: 0,99 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{32}H_{28}O_8N_2Cl_2S_2$ Ber. N 3,98 Gef. N 4,13

5,8-Bis-methylamino-6,7-dichlor-chinizarin-dimethyläther

Vorstehendes N-Methyltoluolsulfamido-Derivat wird von konz. Schwefelsäure rotviolett gelöst und geht dabei in das 1,4-Dimethoxy-5,8-dimonomethylamino-6,7-dichlor-anthrachinon über. Man gießt in Wasser und schüttelt die gelbrote Lösung mit Chloroform aus. Läßt den violetten Choroform-Auszug eindunsten und krystallisiert aus Eisessig um. Dunkelgrünlich glänzende Nadeln, die zerdrückt violett sind. Zersetzt sich bei 186°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure violett, in verdünnter Schwefelsäure gelbrot.

4,710 mg Subst.: 9,430 mg CO_2, 1,700 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4N_2Cl_2$ Ber. C 54,68 H 4,05 Gef. C 54,61 H 4,04

5,8-Bis-methylamino-6,7-dichlor-chinizarin

1 g 1,4-Dimethoxy-5,8-bis-methylamino-6,7-dichlor-anthrachinon wird in 10 g konz. Schwefelsäure gelöst und im Ölbad 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die zuerst violette Lösung geht in violettstichig-rot über. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und filtriert die blauen Flocken ab. Aus Eisessig glänzende, beinahe schwarze Kystalle vom Zersp. 249°. Wäßrige Alkalien lösen in der Hitze mit blauer Farbe, konz. Schwefelsäure löst eosinrot. Auf Zusatz von Borsäure rotviolett mit rotbrauner Fluorescenz.

0,0341 g Subst.: 0,0652 g CO_2, 0,0102 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4N_2Cl_2$ Ber. C 52,31 H 3,26 Gef. C 52,14 H 3,30

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

Über 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin
mit einem Anhang über
5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 14. Dezember 1936)

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde die Synthese einiger Halogenchinizarine aus Halogenphthalsäuren und Hydrochinon in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze gezeigt. In dieser Arbeit soll die Synthese des 5,6,7,8-Tetrachlor-chinizarins aus Tetrachlor-phthalsäureanhydrid und Hydrochinon beschrieben werden. Henny Hövermann[2]) hat durch Verschmelzen von Tetrachlor-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und Borsäure (Dioxy-benzoyl)-tetrachlor-benzoesäure dargestellt und durch weiteres Erhitzen der gepulverten Schmelze, oder der aus ihr gewonnenen Ketosäure, mit konz. Schwefelsäure 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin vom Schmelzpunkt „über 270°“ in 20%iger Ausbeute erhalten. Der Schmelzpunkt liegt aber, wie gefunden wurde, bei 247°. Viel einfacher und mit sehr guter Ausbeute gelingt die Darstellung des Tetrachlorchinizarins in einem Arbeitsgang in der Natrium–Aluminiumchloridschmelze. Man kondensiert zunächst Tetrachlor-phthalsäureanhydrid und Hydrochinon bei niedriger Temperatur (155°) während $1^1/_2$ Stunden und erhitzt sodann in der zweiten Phase der Reaktion 1 Stunde lang auf 215°. Unterbricht man die Reaktion nach Ablauf der ersten Phase und zersetzt die Schmelze, so erhält man 2,5-Dioxy-3′,4′,5′,6′-tetrachlor-benzophenon-2′-carbonsäure.

---

[1]) Dies. Journ. (2) **126**, 250 (1930).
[2]) Ber. **49**, 1210 (1914).

Diese Ketosäure kann dann z. B. mit konz. Schwefelsäure ringgeschlossen werden. Ergiebiger und einfacher ist es aber, durch Steigern der Reaktionstemperatur der Schmelze in einem Arbeitsgang die Ketosäure zum 5,6,7,8-Tetrachlor-chinizarin zu kondensieren.

Nach der Methode von Dimroth[1]) wird das Tetrachlorchinizarin mit Bleitetraacetat zu 5,6,7,8-Tetrachlor-1,4,9,10-anthradichinon dehydriert, das mit konz. Schwefelsäure durch Aufnahme von Wasser 5,6,7,8-Tetrachlor-purpurin, mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure dessen Triacetat gibt.

Das Tetrachlorchinizarin und sein Dimethyläther tauschen mit Anilin und Toluidin die α-ständigen Chloratome gegen den Anilino- bzw. Toluido-Rest aus. Auf diese Weise wurde 5,8-Dianilino-6,7-dichlor-chinizarin, 5,8-Ditoluido-6,7-dichlorchinizarin und das 1,4-Dimethoxy-5,8-dianilino-6,7-dichloranthrachinon dargestellt. Läßt man Anilin auf Hydro-tetrachlor-chinizarin einwirken, so reagieren nicht die α-ständigen Chloratome, sondern die Anilino-Reste treten in die 1- und 4-Stellung[2]) unter Bildung von 1,4-Dianilino-5,6,7,8-tetrachloranthrachinon ein.

Anhang

Über 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon

Graebe und Peter[3]) versuchten vergeblich, die durch Kondensation von Tetrachlor-phthalsäureanhydrid und Naphthalin mittels Aluminiumchlorid gebildete α-Naphthoyl-tetrachlor-benzoesäure in Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon überzuführen. Diese Absicht konnte vor kurzem verwirklicht werden[4]). Bessere Resultate erhält man, wenn man die Ketosäure in Nitrobenzol mit Phosphorpentoxyd erhitzt. Nachdem so eine größere Menge Tetrachlor-naphthanthrachinons leicht zugänglich geworden war, wurde versucht, die beiden α-ständigen Chloratome nach der Toluolsulfamidmethode durch Amino-Gruppen[5]) zu ersetzen. Das gebildete 5,8-Diamino-6,7-dichlor-

[1]) Ber. **53**, 481 (1920).

[2]) K. Zahn u. P. Ochwat, Ann. Chem. **462**, 72 (1928).

[3]) Ann. Chem. **340**, 249 (1905).

[4]) H. Waldmann, dies. Journ. (2) **127**, 201 (1930).

[5]) Die beiden Chloratome werden ebenfalls leicht gegen andere basische Reste ausgetauscht. Mit Toluidin z. B. entsteht das in dunkel-

1,2-benzanthrachinon gibt bei der Kondensation „mit sich selbst“ [1]) ein Dibenzo-diamino-dichlor-indanthren, das aus olivbrauner Küpe die Faser grün färbt.

Beschreibung der Versuche

2,5-Dioxy-3′,4′,5′,6′-tetrachlor-benzophenon-2′-carbonsäure

In eine Schmelze von 300 g Aluminiumchlorid und 60 g Kochsalz wird ein Gemisch von 48 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 25 g Hydrochinon unter Rühren allmählich eingetragen. Die Temperatur hält man auf 130—135° und steigert sie nach dem Eintragen auf 150—155°. Nach $1^1/_2$ Stunden wird die rotbraune Schmelze ausgegossen und mit Eis und Salzsäure zunächst in der Kälte und dann in der Hitze zersetzt. Dabei scheidet sich die orangegelbe Ketosäure krystallinisch ab. Sie wird abgesaugt, mit viel heißem Wasser gewaschen und aus Xylol oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Citronengelbe Krystalle vom Schmp. 231°. Ausbeute 82%.

0,1128 g Subst.: 0,1616 g AgCl.

$C_{14}H_6O_5Cl_4$ Ber. Cl 35,86 Gef. Cl 35,58

5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin

Es wird wie oben bei der Kondensation zur Ketosäure angegeben verfahren. Nach $1^1/_2$ Stunden wird die Temperatur langsam auf 210—215° gesteigert und unter ständigem Rühren 1 Stunde lang gehalten. Die dunkelpurpurrote Schmelze wird ausgegossen und zersetzt. Das Rohprodukt schmilzt bei 242°. Ausbeute fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Xylol erhält man schöne rote Krystalle, die bei 247° schmelzen. In verdünnter Kalilauge intensiv blau. Die Lösung in konz.

---

grünen Nadeln krystallisierende 5,8-Ditoluido-6,7-dichlor-1,2-benzanthrachinon. In einer früheren Arbeit [dies. Journ. (2) **131**, 76 (1931)] wurde das 5,8-Ditoluido-1,2-benzanthrachinon beschrieben und sein Schmelzpunkt als über 310° liegend angegeben, während die Verbindung tatsächlich bei 205° bereits geschmolzen war. (Vgl. D.R.P. 533496.) Zufolge der tief dunkelgrünen Farbe der Substanz war ihr Schmelzpunkt übersehen worden.

[1]) D.R.P. 158287; Frdl. 331.

Schwefelsäure ist rot, auf Zusatz von Borsäure gelbstichig-rote Fluorescenz.

0,1958 g Subst.: 0,2956 g AgCl.

$C_{14}H_4O_4Cl_4$ Ber. Cl 37,55 Gef. Cl 37,55

1,4-Dimethoxy-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon

Man läßt auf 4 g Chinizarin in 50 g o-Dichlorbenzol 4,5 g p-Toluolsulfosäure-methylester unter Zusatz von 4,5 g Natriumcarbonat 7 Stunden bei 170° einwirken. Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand zur Entfernung kleiner Mengen nicht methylierten Produktes mit verdünnter Kalilauge in der Hitze ausgezogen. Aus o-Dichlorbenzol intensiv gelbe Krystalle, die bei 290° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

0,1732 g Subst.: 0,2443 g AgCl.

$C_{16}H_8O_4Cl_4$ Ber. Cl 34,97 Gef. Cl 34,89

5,6,7,8-Tetrachlor-purpurin

3,1 g Tetrachlorchinizarin werden nach der Methode von Dimroth mit 15 ccm Eisessig übergossen und 4 g Bleitetraacetat eingerührt. Nach 5 Minuten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei von hellbraunen Nadeln des 5,6,7,8-Tetrachlor-1,4,9,10-anthradichinons. Aus Toluol glänzende bräunliche Krystalle. Schmelzpunkt unter Zersetzung 250°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Das Dichinon wird in konz. Schwefelsäure gelöst und nach einigem Stehen in Wasser gegossen. Das Tetrachlorpurpurin scheidet sich in roten Flocken aus. Aus Benzol rote Krystalle vom Schmp. 265°. In heißer Kalilauge löst es sich mit blauer Farbe. In konz. Schwefelsäure rot und wird auf Zusatz von Borsäure violettstichig.

4,592 mg Subst.: 7,170 mg CO_2, 0,490 mg H_2O.

$C_{14}H_4O_5Cl_4$ Ber. C 42,63 H 1,01 Gef. C 42,58 H 1,19

Triacetylverbindung, dargestellt aus dem Dichinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure; fast weiße Nädelchen vom Schmp. 208°.

0,1061 g Subst: 0,1166 g AgCl.

$C_{20}H_{10}O_8Cl_4$ Ber. Cl 27,30 Gef. Cl 27,18

5,8-Dianilino-6,7-dichlor-chinizarin

2,5 g Tetrachlorchinizarin werden mit 12 g Anilin und 2 g Natriumacetat unter Rühren 6 Stunden auf 170—180° erhitzt. Noch warm wird mit Alkohol verrieben, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Ausbeute 90%. Löst sich in heißem Eisessig mit dunkelgrüner Farbe. Dunkelgrüne Krystalle vom Schmp. 270°. Alkoholische Kalilauge löst blaugrün, konz. Schwefelsäure rot.

0,0325 g Subst.: 1,61 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{26}H_{16}O_4N_2Cl_2$ Ber. N 5,70 Gef. N 5,58

5,8-Ditoluido-6,7-dichlor-chinizarin

Durch 6-stündiges Erhitzen von 1,3 g Tetrachlorchinizarin mit 7 g p-Toluidin und 1,3 g wasserfreiem Natriumacetat auf 170°. Die warme Reaktionsmasse wird mit Alkohol verdünnt, in der Kälte abgesaugt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Aus Toluol dunkelgrüne Krystalle. In alkoholischer Kalilauge blaugrün, in konz. Schwefelsäure dunkelrot. Schmp. 260°. Ausbeute 70%.

0,0408 g Subst.: 1,94 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{28}H_{20}O_4N_2Cl_2$ Ber. N 5,39 Gef. N 5,36

1,4-Dimethoxy-5,8-dianilino-6,7-dichlor-anthrachinon

Aus 1,3 g 1,4-Dimethoxy-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon durch 6-stündiges Kochen mit 6 g frisch destilliertem Anilin und 1,3 g wasserfreiem Natriumacetat. Das durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Reaktionsprodukt krystallisiert aus Benzol, in dem es sich sehr leicht löst, in fast schwarzen, derben Krystallen vom Schmp. 265°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist schmutzig grün.

0,0387 g Subst.: 1,85 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{28}H_{20}O_4Cl_2N_2$ Ber. N 5,39 Gef. N 5,43

1,4-Dianilino-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon

3,6 g 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin werden in 400 ccm Eisessig gelöst und mit 4 g Zinn und Salzsäuregas unter Sieden in das Hydroderivat übergeführt. Leicht löslich in Toluol mit orangegelber Farbe. Orangefarbige Nadeln vom Schmp. 254°.

In verdünnter Kalilauge eosinrot, beim Schütteln mit Luft blau. In konz. Schwefelsäure löslich mit orangegelber Farbe.

$C_{14}H_6O_4Cl_4$ Ber. Cl 37,36 Gef. Cl 37,19

Durch 3-stündiges Erhitzen von 6 g Hydro-tetrachlor-chinizarin mit 21 g Anilin und 3 g Borsäure auf 100°. Nach $^1/_2$ Stunde tritt Farbumschlag nach Grünblau ein. Nach dem Aufoxydieren mit Luft wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das 1,4-Dianilino-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Darin leicht löslich mit grüner Farbe. Tiefviolette Krystalle. Schmelzpunkt unter vorherigem Sintern bei 295°. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe.

0,0319 g Subst.: 1,51 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{26}H_{14}O_2Cl_4N_2$ Ber. N 5,30 Gef. N 5,38

5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon

15 g α-Naphthoyl-tetrachlor-benzoesäure[1]) werden in 250 g Nitrobenzol gelöst und bei 150—160° 27 g Phosphorpentoxyd eingetragen. Nach 2-stündigem Rühren wird heiß filtriert. Beim Erkalten 9,2 g gelbe Nadeln vom Schmp. 254°. Die Verbindung ist in allen Eigenschaften identisch mit dem bereits beschriebenen 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon[2]).

5,8-Diamino-6,7-dichlor-1,2-benzanthrachinon

5,6,7,8-Tetrachlor-naphthanthrachinon wurde zuerst mit p-Toluolsulfamid kondensiert und der Sulfamido-Körper zur Aminoverbindung verseift. 5,7 g Tetrachlor-naphthanthrachinon, 5,7 g p-Toluolsulfamid, 2,2 g Kaliumcarbonat und eine Spur Kupferacetat werden in 50 g Nitrobenzol 4 Stunden lang auf 210° erhitzt. Das Nitrobenzol wird mit Dampf abgeblasen und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die sich bei 245—246° zersetzen. Warme alkoholische Lauge löst mit orange-roter Farbe.

0,0582 g Subst.: 2,29 ccm N (25°, 740 mm).

$C_{32}H_{22}O_6N_2Cl_4S_2$ Ber. N 4,21 Gef. N 4,42

---

[1]) Ann. Chem. **340**, 249 (1905).

[2]) H. Waldmann, dies. Journ. (2) **127**, 201 (1930).

Dies Toluolsulfamid-Derivat wird von konz. Schwefelsäure rotbraun gelöst und geht dabei in das 5,8-Diamino-6,7-dichlornaphthanthrachinon über. Die mit Wasser gefällten violetten Flocken krystallisieren aus Nitrobenzol in violetten Nadeln. Schmp. 276°. Schwer löslich in Toluol, leicht löslich in Nitrobenzol mit blauvioletter Farbe. In konz. Schwefelsäure rotbraun.

2,864 mg Subst.: 0,193 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Ber. N 7,85 Gef. N 7,65

Dibenz-3,3′-dichlor-4,4′-diamino-1,2,1′,2′-indanthren

2 g 5,8-Diamino-6,7-dichlor-1,2-benzanthrachinon, 20 g Naphthalin, 2,5 g geschmolzenes Natriumacetat und 0,25 g Kupferpulver werden mehrere Stunden bei 220° erhitzt. Das bläulich-grüne Reaktionsprodukt wird mit heißem Xylol ausgezogen bis das Filtrat farblos abläuft. Der dunkelgrüne Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und aus Chinolin, das mit grüner Farbe löst, umkrystallisiert. Konz. Schwefelsäure löst blaugrün; mit Wasser werden grüne Flocken gefällt. Aus olivbrauner Küpe wird die Faser grün gefärbt.

0,0315 g Subst.: 2,31 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{36}H_{18}O_4N_4Cl_2$ Ber. N 8,73 Gef. N 8,57

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

Über Isatincarbonsäuren

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 14. Dezember 1936)

Von den fünf möglichen Isatincarbonsäuren wurden bisher die Isatin-4-carbonsäure, die Isatin-7-carbonsäure und die Isatin-N-carbonsäure näher beschrieben. Die Isatin-4-carbonsäure haben v. Braun und Hahn[1]) durch Reduktion von Nitrophthalonsäure mit Ferrosulfat und Alkali erhalten. Die Isatin-7-carbonsäure ist von Sandmeyer[2]) nach seiner Methode dargestellt worden, die darauf fußt, daß man aus einem aromatischen Amin, in diesem Falle Anthranilsäure, Chloralhydrat und Hydroxylamin die Isonitroso-acetverbindung herstellt, die mit konz. Schwefelsäure das Isatin liefert. Sandmeyer beschreibt die Isatin-7-carbonsäure als gelbbraune Substanz vom Schmp. 235°. Späterhin wiederholten Rupe und Guggenbühl[3]) diese Kondensation und erhielten die gleiche Isatincarbonsäure. Sie zeigte alle typischen Reaktionen des Isatins, unterscheidet sich jedoch von diesem nach den genannten Autoren in ihrem Verhalten gegen Alkalien. Während Isatin in alkalischer Lösung zu farbloser Isatinsäure aufgespaltet wird, „löst sich Isatin-7-carbonsäure mit braungelber Farbe in Alkalien. Selbst bei längerem Erwärmen der alkalischen Lösung tritt nur leichte Aufhellung ein". Offenbar handelte es sich um kein völlig reines Produkt. Für die Isatin-7-carbonsäure gelang diese Reinigung durch Verseifung ihres Esters. Außer durch direkte Veresterung[3]) der Isatin-7-carbonsäure wurde der Ester auch durch Kondensation des Methylesters

[1]) Ber. **56**, 2343 (1923). [2]) Helv. chim. Acta **2**, 234 (1919).
[3]) Helv. chim. Acta **10**, 926 (1927).

der Isonitrosoacet-anthranilsäure gewonnen, der aus Anthranilsäuremethylester nach der Methode von Sandmeyer leicht zu erhalten ist. Die so gereinigte Isatin-7-carbonsäure zeigt den Schmp. 276—277° (Lit. 235°). In kaltem Alkali löst sie sich mit blutroter Farbe, die nach kurzer Zeit vollkommen verschwindet. Mit Acetophenon kondensiert sich die Isatin-7-carbonsäure bei Gegenwart von Alkali mit derselben Leichtigkeit wie das Isatin zu 2-Phenyl-chinolin-4,8-dicarbonsäure (8-Athophan-carbonsäure). Weiterhin wurde die Sandmeyersche Isatinsynthese auf p- und m-Aminobenzoesäure übertragen. Während die Reinigung der Isatin-7-carbonsäure über ihren Ester leicht zu bewerkstelligen ist (man kann das nach dem Ringschluß vorliegende Rohisatin direkt zur Veresterung verwenden), ist dies bei der Isatin-5-carbonsäure nicht der Fall. Die Schwierigkeit der Reinigung des Rohproduktes der Isatin-5-carbonsäure liegt darin, daß es durch das Oxim der Isatin-5-carbonsäure verunreinigt ist. Die Oximierung der Isatincarbonsäure wird durch hydrolytische Spaltung[1]) der Isonitroso-verbindung bewirkt, die in Hydroxylaminsulfat und das entsprechende Amin zerfällt. Diese Spaltung verläuft im Falle der Isatin-7-carbonsäure weniger leicht als es bei der Isatin-5-carbonsäure der Fall ist. Zu völlig reiner Isatin-5-carbonsäure gelangt man aber, wenn man das Gemisch aus Isatin-5-carbonsäure und seinem Oxim mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure in der Kälte zu Hydroisatincarbonsäure und Aminooxindolcarbonsäure reduziert und durch Oxydationsmittel zur Isatin-5-carbonsäure aufoxydiert. Mit Acetophenon gibt sie Athophan-6-carbonsäure, die isomer ist mit der aus Isatin-7-carbonsäure erhaltenen. Bei Verwendung von m-Aminobenzoesäure kann die Sandmeyersche Synthese zu 4- und 6-Isatincarbonsäure führen. Bis jetzt konnte nur die noch unbekannte Isatin-6-carbonsäure isoliert werden.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Isonitrosokörper

Isonitrosoacet-anthranilsäuremethylester: 31,5 g Anthranilsäuremethylester wurden mit 1400 g Wasser, 35 g Chloralhydrat,

[1]) Wibaut u. Geerling, Rec. trav. chim. **50**, 41 (1931).

54 g Hydroxylaminsulfat und 25 g konz. Schwefelsäure rasch zum Sieden erhitzt. Bereits zu Beginn des Siedens fällt das Kondensationsprodukt als weißes Krystallpulver aus. Nach 8 Minuten ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten wurde filtriert und getrocknet.

Stickstoffbestimmung des nicht weiter umkrystallisierten Produktes vom Schmp. 180°:

0,0264 g Subst.: 3,02 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 12,6 Gef. N 12,9

Isonitrosoacet-p-aminobenzoesäure: 39 g p-Aminobenzoesäure wurden in 1900 g Wasser aufgeschlämmt, mit 33 g konz. Schwefelsäure versetzt und gut verrieben. Das schwefelsaure Salz geht, nachdem man 47 g Chloralhydrat und 56 g Hydroxylaminsulfat zugesetzt hat, beim Erhitzen in Lösung. Schon aus der siedenden Lösung scheidet sich das Isonitrosoprodukt ab. Nach 8 Minuten Kochen wurde filtriert. Der nicht weiter gereinigte Isonitrosokörper schmilzt noch nicht bei 310°.

0,0531 g Subst.: 6,27 ccm N (19°, 739 mm).

$C_9H_8O_4N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,4

Ganz analog wurden erhalten: Isonitrosoacet-p-aminobenzoesäuremethylester vom Schmp. 231° (analysiert) und die Isonitrosoverbindung aus m-Aminobenzoesäure, Schmp. 228°, feine weiße Nadeln (analysiert).

Isatin-7-carbonsäure

Isatin-7-carbonsäuremethylester: In 190 g auf 70° erwärmte konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren vorsichtig 38 g Isonitrosoacet-o-aminobenzoesäuremethylester in kleinen Portionen eingetragen, so daß die Temperatur 75° nicht überschreitet. Nachdem alles mit dunkelroter Farbe in Lösung gegangen war, wurde noch 10 Minuten auf 80° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in 800 g Wasser gegossen und abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Eventuell wird noch mit Bicarbonatlösung digeriert. Aus Chloroform lange gelbe Nadeln vom Schmp. 192°.

0,0320 g Subst.: 1,99 ccm N (24°, 735 mm).

$C_{10}H_7O_4N$ Ber. N 6,8 Gef. N 6,9

Oder man kocht zur Darstellung des Esters die Isatin-7-carbonsäure mit der 10-fachen Menge alkoholischer Salzsäure. Aufarbeitung wie bei H. Rupe und G. Guggenbühl (a. a. O.) angegeben.

Isatin-7-carbonsäuremethylester wurde mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler während 5 Stunden erhitzt. Sodann wurde der Alkohol auf dem Wasserbad abgedampft, mit Salzsäure angesäuert, filtriert und der noch feuchte Rückstand mit kalter Natriumbicarbonatlösung behandelt, wobei die Isatin-7-carbonsäure mit orangeroter Farbe in Lösung ging. Aus dem Filtrat wurde die Isatin-7-carbonsäure durch Ansäuern erhalten. Aus Wasser orangefarbige derbe Krystalle vom Schmp. 276 bis 277°. Aus Pyridin orangegelbe breite Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Das Verhalten gegen Alkali wurde bereits oben angeführt.

0,0410 g Subst.: 2,6 ccm N (21°, 741 mm).

$C_9H_5O_4N$ Ber. N 7,3 Gef. N 7,2

2-Phenyl-chinolin-4,8-dicarbonsäure

2,1 g Isatin-7-carbonsäure, 2,5 g Acetophenon, 13 ccm Alkohol und 7 ccm 33%ige Kalilauge wurden 6 Stunden lang auf dem Wasserbade rückfließend erhitzt. Dann wurde der Alkohol weggedampft, mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit sehr verdünnter Salzsäure angesäuert. Aus Nitrobenzol gelblich weiße Krystalle, die bei 310° noch nicht schmelzen.

0,0272 g Subst.: 1,19 ccm N (24°, 739 mm).

$C_{17}H_{11}O_4N$ Ber. N 4,8 Gef. N 4,9

Isatin-5-carbonsäure

In 285 g konz. Schwefelsäure wurden bei 70—75° innerhalb 15 Minuten 57 g Isonitrosoacet-p-aminobenzoesäuremethylester unter Rühren eingetragen. Nachher wurde noch 10 Minuten bei 95° gehalten. Die blutrote Lösung wurde abgekühlt und in 1140 g Eiswasser eingegossen. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Aus dem zunächst dunkelrot gefärbten Filtrat fällt nach längerem Stehen ein orangefarbiger Niederschlag (Oxim), der nach dem Abfiltrieren mit dem Rückstand des ersten Filtrates vereinigt wurde. Dieses Gemisch aus Isatin-5-carbonsäure und seinem Oxim wurde in der eben notwendigen

Menge verdünnter Sodalösung gelöst, die dunkelrote Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert und solange mit Zinkstaub unter Schütteln versetzt, bis die leicht oxydable Lösung farblos geworden ist. Das Filtrat wurde mit Eisenchlorid und Salzsäure aufoxydiert und auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Erkalten krystallisiert die Isatin-5-carbonsäure. Aus Wasser orangegelbe derbe Krystalle, die bei 292—293° u. Zers. schmelzen. Die Lösung in kaltem Alkali ist zunächst dunkelrot und wird rasch farblos.

Außerdem wurde die reine Isatin-5-carbonsäure auch noch durch Verseifen ihres Esters erhalten, analog wie bei der Isatin-7-carbonsäure bereits ausgeführt wurde.

0,0248 g Subst.: 1,62 ccm N (23°, 740 ccm).

$C_9H_5O_4N$ Ber. N 7,3 Gef. N 7,3

Isatin-5-carbonsäuremethylester

4,5 g Isatin-5-carbonsäure wurden mit 45 g methylalkoholischer Salzsäure gekocht. Nach 15 Minuten fällt bereits der Ester allmählich aus. Die Reaktion ist nach einer weiteren Stunde beendet. Der Ester wurde abfiltriert und mit kalter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, wobei nicht veresterte Säure in Lösung ging. Lange gelbe Nadeln aus Pyridin vom Schmp. 264°.

0,0291 g Subst.: 1,78 ccm N (24°, 735 mm).

$C_{10}H_7O_4N$ Ber. N 6,8 Gef. N 6,8

Isatin-5-carbonsäure-β-oxim bildet gelbe Krystalle, die unter vorhergehender Sinterung sich bei 282° zersetzen. Das entsprechende Esteroxim zeigt einen Zerzetzungspunkt von 280°.

2-Phenyl-chinolin-4,6-dicarbonsäure

Analog der Darstellung der Atophan-8-carbonsäure. Aus Nitrobenzol farblose Krystalle, die bei 310° noch nicht schmelzen.

0,0253 g Subst.: 1,11 ccm N (24°, 739 mm).

$C_{17}H_{11}O_4N$ Ber. N 4,8 Gef. N 4,9

Isatin-6-carbonsäure

In 50 g auf 80—85° erwärmte konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren 10 g Isonitrosoacet-m-aminobenzoesäure in kleinen

Portionen eingetragen. Dann wurde noch $^1/_2$ Stunde bei 95° gerührt. Nach dem Verdünnen mit 200 ccm Eiswasser wurde filtriert, wobei nur ein geringer Rückstand verblieb. Das dunkelrote Filtrat schied nach 64 Stunden einen Niederschlag aus, von dem abfiltriert wurde. Nach weiteren 24 Stunden fiel die Isatin-6-carbonsäure als gelbbrauner, grob krystallinischer Niederschlag aus. Nach weiterem Stehen fällt aus diesem Filtrat hauptsächlich die Oximverbindung aus. Die Isatin-6-carbonsäure ist nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bereits rein. Prächtige orangefarbige Krystalle, die bei 292° u. Zers. schmelzen.

0,0142 g Subst.: 0,88 ccm N (15°, 758 mm).

$C_9H_5O_4N$ Ber. N 7,3 Gef. N 7,2

Isatin-6-carbonsäuremethylester

Durch 5-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge methylalkoholischer Salzsäure. Die Aufarbeitung war analog der beim Isatin-7-carbonsäuremethylester angegebenen. Aus Pyridin prächtige orangegelbe Nadeln vom Schmp. 209°.

0,0213 g Subst.: 1,27 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{10}H_7O_4N$ Ber. N 6,8 Gef. N 6,9

Preisausschreiben für das Auffinden geeigneter Zusätze zum Eis für die Vereisung von Fischen

Die Kühl- und Lagerhaus Bremerhaven A.-G. hat für das Auffinden geeigneter Zusätze zum Eis für die Vereisung von Fischen auf Fischdampfern und beim Versand ins Binnenland ein Preisausschreiben erlassen, und zwar sind ausgesetzt:

ein **I. Preis** in Höhe von RM. 15000,00 und
ein **II. Preis** „ „ „ „ 10000,00,

der eventuell geteilt werden kann.

Da die Steigerung des Fischverbrauchs in Deutschland von hoher volkswirtschaftlicher Bedeutung ist, so wird hiermit von diesem Preisausschreiben Kenntnis gegeben.

Die Einreichung der Arbeiten hat bis zum **1. Juli 1937** zu erfolgen. Die Bedingungen, die erfüllt werden müssen, sowie weitere Einzelheiten des Ausschreibens sind von der Veranstalterin unter folgender Anschrift zu erfahren:

Betr.: Z. E.

Kühl- und Lagerhaus Bremerhaven A.-G.

Bremerhaven, Industriegebäude, Alter Hafen

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany